

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА



Научно-образовательный центр КГУ
«Материалы и технологии XXI века»

Химический институт им. А.М. Бутлерова

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для студентов химического факультета

Казань – 2007

Составители: В.В. Горбачук, М.А. Зиганшин, В.Б. Новиков, В.А. Сироткин

Руководство предназначено для использования в качестве учебно-методического пособия при выполнении практических работ по физико-химическим методам исследования студентами старших курсов Химического института Казанского государственного университета

I. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ультрафиолетовая спектроскопия

Термин «ультрафиолетовая спектроскопия» обычно используют для обозначения молекулярной электронной абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Иными словами, речь идет о спектроскопии поглощения света, которое переводит молекулы в возбужденное состояние за счет перехода их электронов на более высокие уровни энергии. Ультрафиолетовая спектроскопия как экспериментальный метод применяется для определения концентрации веществ в растворе, а также для изучения молекулярной структуры веществ. Основным научным прибором, который применяется для этой цели, является УФ-спектрофотометр, рис.1.1.

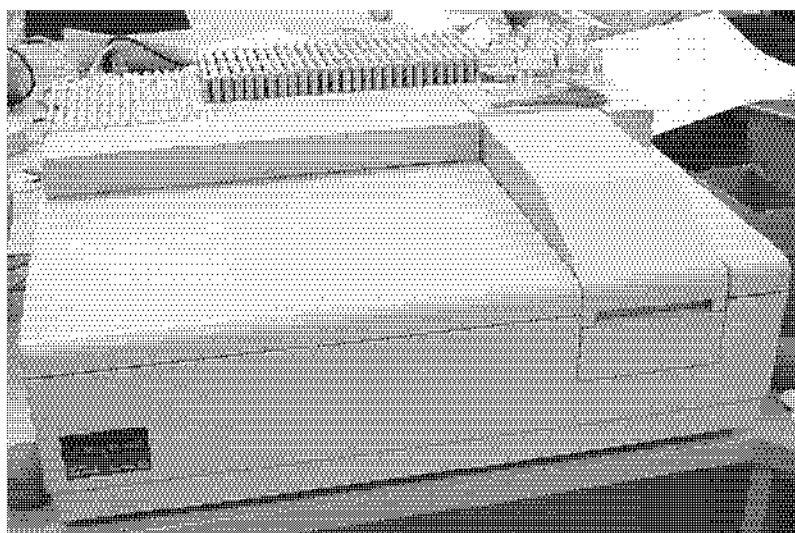


Рис.1.1. УФ-спектрофотометр.

Схема одноканального двухлучевого УФ-спектрофотометра приведена на рис. 1.2. Главными элементами этого прибора являются лампа, монохроматор, щель, светоделительное зеркало, ячейки (кюветы) с исследуемым образцом и образцом сравнения, детекторы и процессор, управляющий режимами прибора по командам программы, находящейся на персональном компьютере.

В спектрофотометре источником света для УФ-диапазона (190-390 нм) является ртутная или водородная лампа, а для видимой части спектра

(390-800 нм) – лампа с вольфрамовой нитью накаливания. Свет лампы попадает в монохроматор, состоящий из дифракционной решетки, поворачивающейся под управлением процессора, и щели. Решетка диспергирует отраженный свет в пространстве на составляющие спектра. Щель пропускает узкую часть спектра при заданной длине волны: обычно шириной от 0.5 до 2 нм.

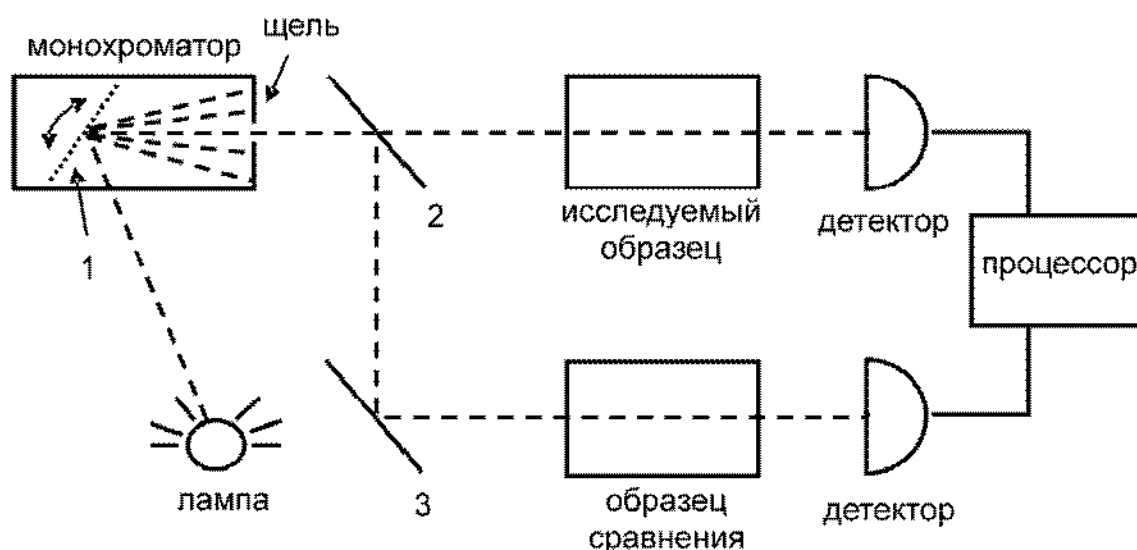


Рис. 1.2. Схема УФ-спектрофотометра; 1 – дифракционная решетка, 2- светоделительное зеркало, 3 – зеркало.

Свет, выходящий из монохроматора, попадает на светоделительное зеркало, где делится на два луча. Один из лучей проходит через исследуемый образец, а второй - через образец сравнения. Оба луча затем попадают на детекторы, которые регистрируют интенсивность проходящего и падающего света I и I_0 , соответственно. Процессор вычисляет отношение этих величин I/I_0 , или степень пропускания, и оптическую плотность исследуемого образца:

$$A = \lg \frac{I}{I_0}$$

Спектр записывается как зависимость оптической плотности A от длины волны λ . На рисунке 1.3 в качестве примера приведен УФ-спектр раствора бензола в гексане. При записи спектра раствора в ячейку (кювету) сравнения заливается растворитель. Критерием выбора растворителя является отсутствие существенного поглощения света в том диапазоне

длин волн, в котором происходит запись спектра. В противном случае чувствительность детектора для регистрации спектра может оказаться недостаточной.

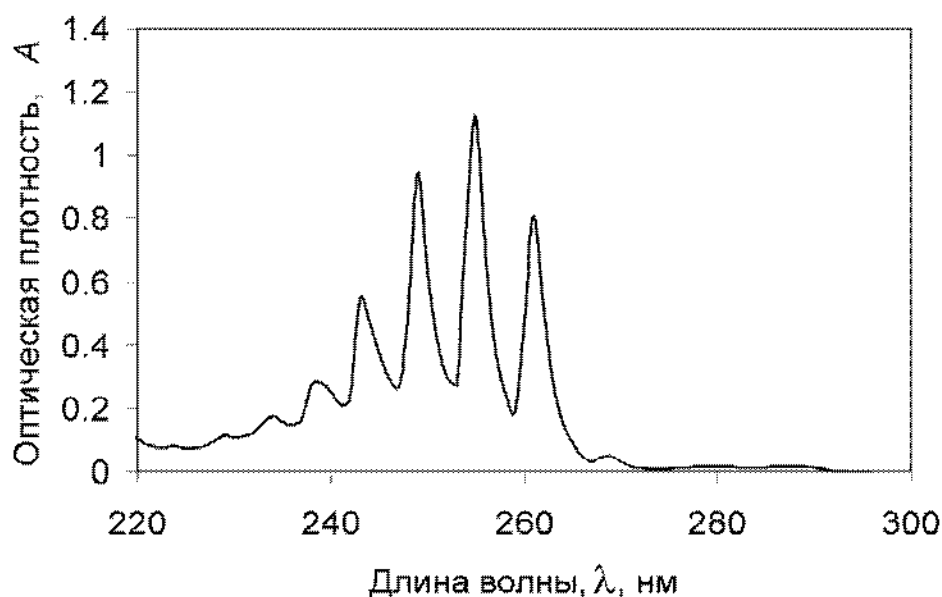


Рис. 1.3. УФ-спектр раствора бензола в гексане.

Оптическая плотность раствора является функцией концентрации растворенного вещества C (моль/л), длины оптического пути в растворе L (см) и коэффициента экстинкции ε растворенного вещества при данной длине волны в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon CL \quad (1.1)$$

Для спектрофотометрического определения концентрации вещества в растворе необходимо знать его стандартный спектр, т.е. спектр раствора с известной концентрацией и длиной оптического пути $L = 1$ см. Для ряда веществ такие спектры имеются в справочной литературе, где они приводятся в виде таблиц или графиков в координатах ε и λ . Пример стандартного спектра для толуола приведен на рисунке 1.4. В случае графического представления результатов указывают положение и величину коэффициента экстинкции для максимумов полос поглощения. Так для раствора бензола в циклогексане имеется максимум поглощения с $\varepsilon = 210 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 254,75 \text{ нм}$, а для толуола – $\varepsilon = 2864 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 261,75 \text{ нм}$.

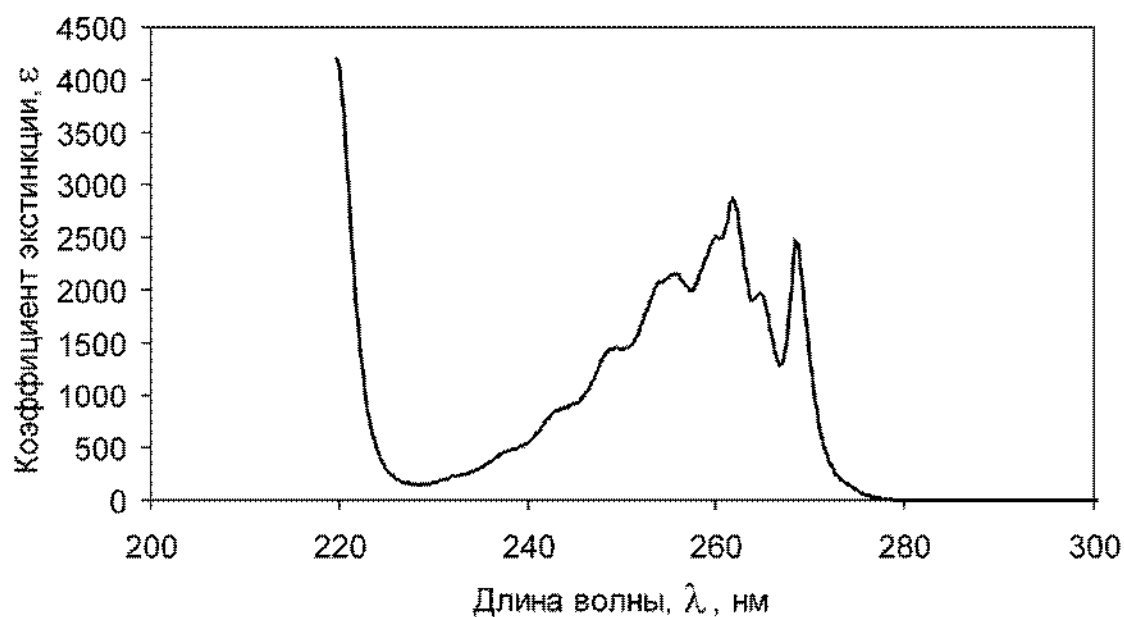


Рис. 1.4. Стандартный УФ-спектр раствора толуола в циклогексане.

При экспериментальном определении УФ-спектров приходится учитывать, что при этом могут иметь место отклонения измеряемого коэффициента экстинкции ε от стандартной величины. Эти отклонения могут быть обусловлены ошибками в приготовлении раствора, недостаточно узкой шириной щели спектрофотометра, или слишком высокой скоростью сканирования спектра. Ширина щели – один из существенных параметров работы прибора, определяющий интервал спектра света в нанометрах, выходящего в каждый момент времени из монохроматора и проходящего через ячейку с образцом. Уменьшение ширины щели ведет к уменьшению чувствительности анализа, если полоса поглощения света имеет широкий максимум. Если максимум узкий, то при широкой щели значения коэффициента экстинкции ε могут быть существенно ниже стандартной величины. Если нужно определить концентрацию растворенного вещества спектрофотометрическим методом, даже при известном значении ε необходимо снимать калибровочные спектры растворов с известной концентрацией.

Порядок действий при снятии спектра

Включите УФ-спектрофотометр и компьютер с управляющей программой Uvwinlab. Если программа не запускается, перезагрузите

компьютер и повторите ее запуск. При этом открывается окно выбора метода, рис. 1.5.

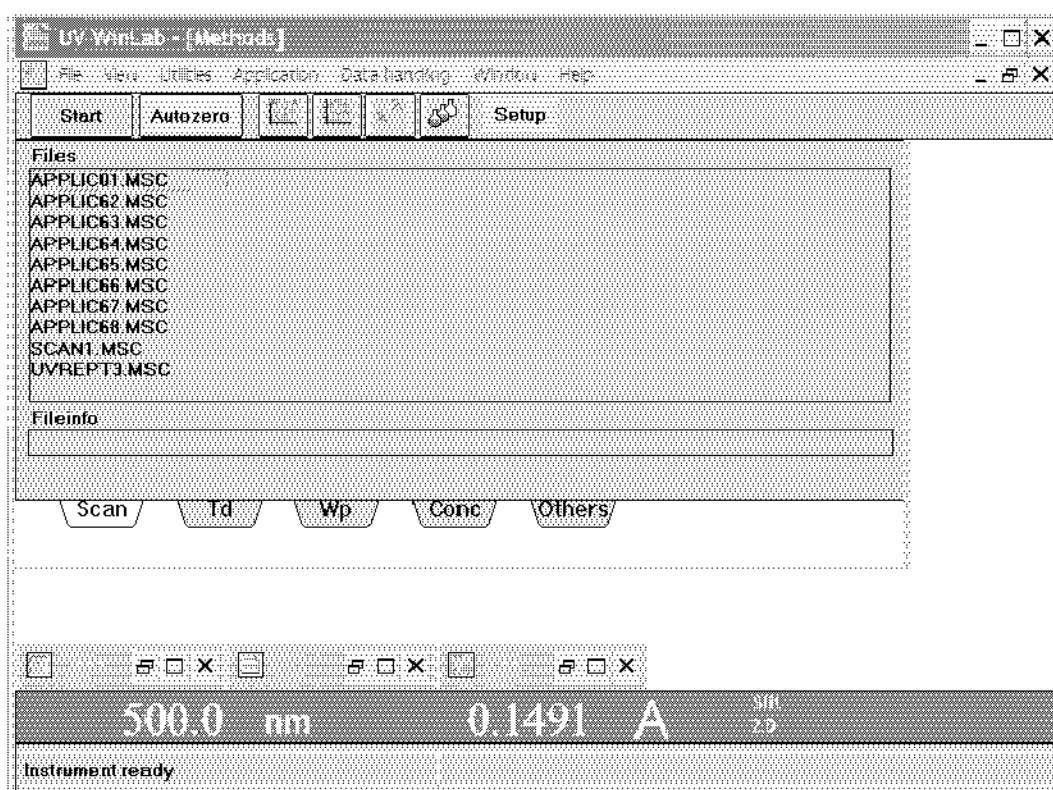


Рис. 1.5. Окно выбора метода.

Выберите один из предложенных вариантов, щелкнув, например, по имени файла APPLIC66.MSC. В открывшемся окне SCAN, рис. 1.6, установите нужный диапазон снятия спектра, интервал измерения оптической плотности в нм, число циклов съемки спектра, параметры отображения спектра на экране. Включите также автоматическую запись спектра (Autosave – On). Внесите свое описание метода снятия спектра в окно Method info.

Нажмите мышкой на закладку Inst. В окне Instrument установите нужную скорость снятия спектра, учитывая, что точность измерений тем выше, чем ниже скорость изменения длины волны света монохроматора в ходе эксперимента. Если спектр снимается для растворов со слишком низкой или слишком высокой оптической плотностью, задается ненулевое значение параметра сглаживания спектра для увеличения отношения сигнал/шум.

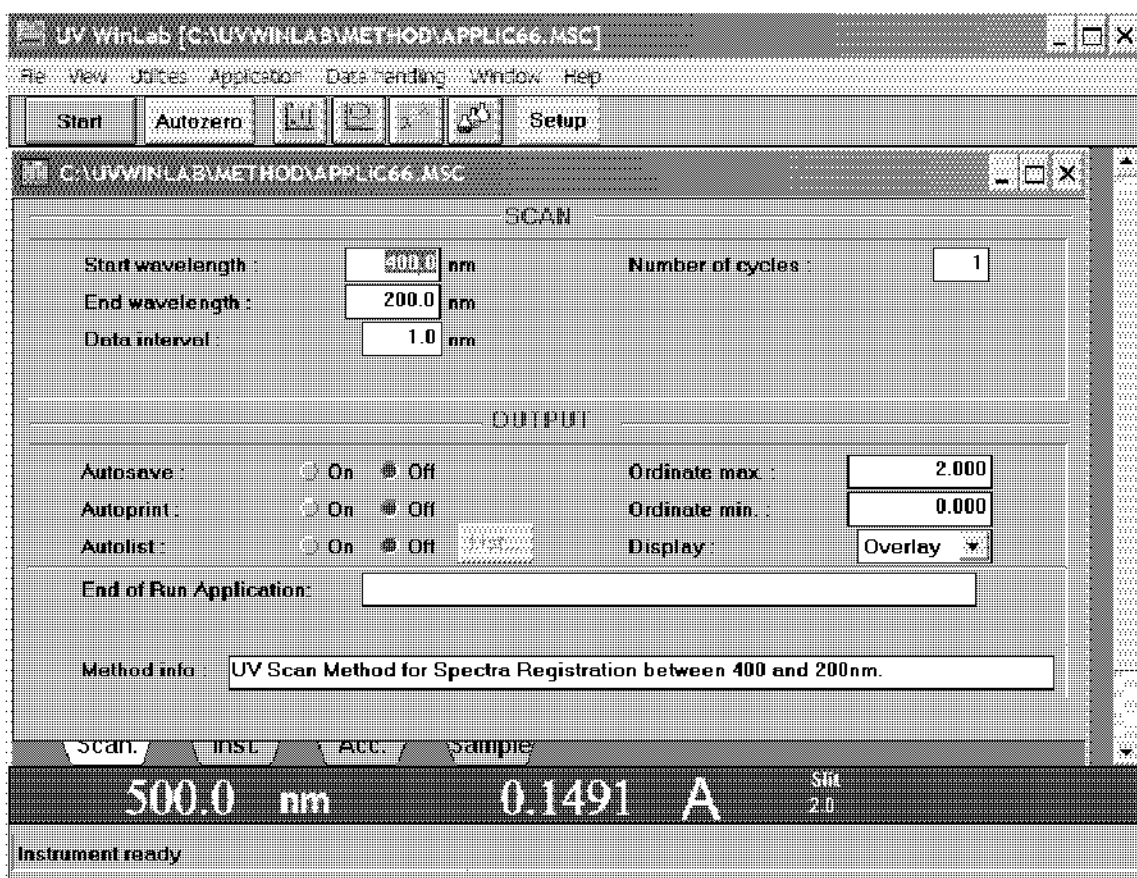


Рис. 1.6. Окно SCAN настройки параметров снятия спектра.

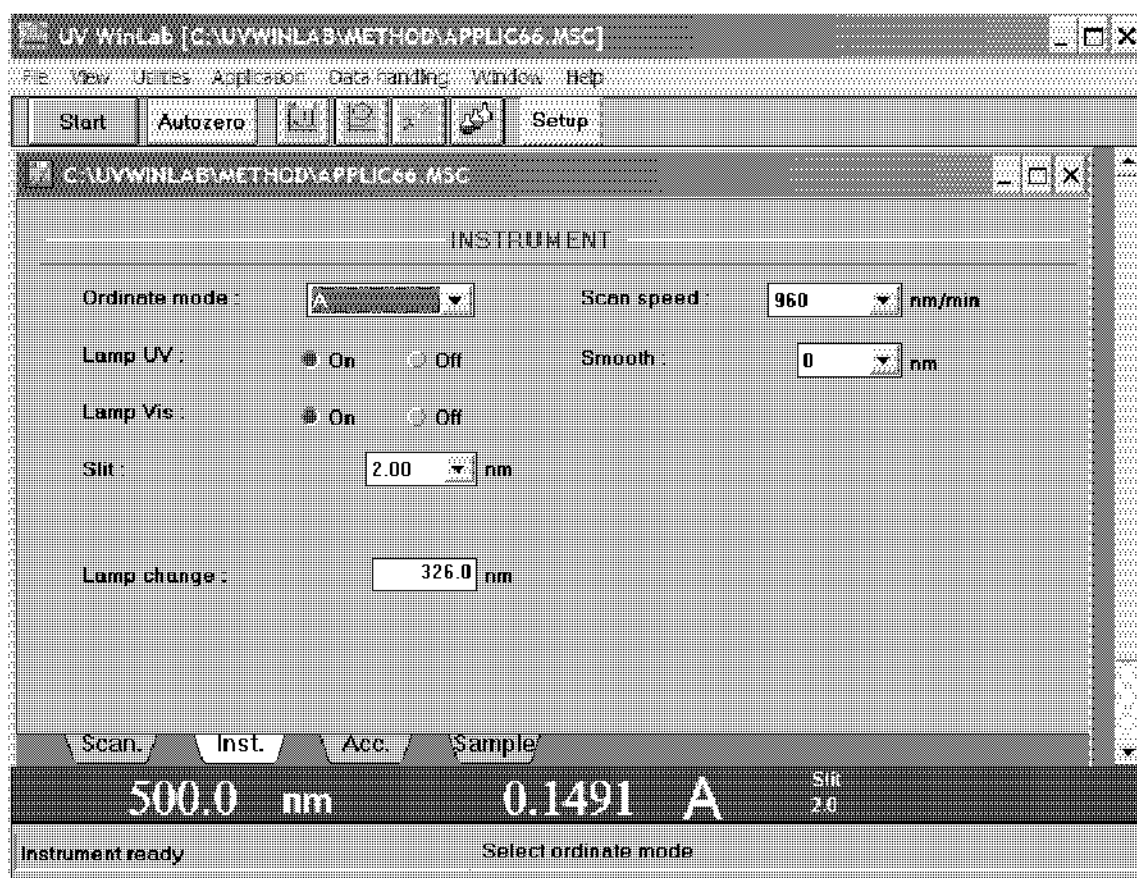


Рис. 1.7. Окно INSTRUMENT настройки параметров снятия спектра.

Нажмите на закладку Ass и отключите (включите) автоматическое перемещение кювет: Cell changer – «Off», если параллельно проводится исследование только одной реакции, или – «On», если параллельно определяются кинетические параметры нескольких химических реакций.

Нажмите на закладку Sample, рис. 1.8, и введите имя будущего файла с результатами, число и наименование образцов, спектры поглощения которых будут определены с одним бланковым образцом для измерения базовой линии спектра. Можно также непосредственно указать фактор разбавления исследуемого соединения для расчета его концентрации. Этот фактор может быть вычислен программой, если задать метод его расчета и ввести соответствующие исходные значения исходного объема раствора, навески, конечного объема раствора и т.п.

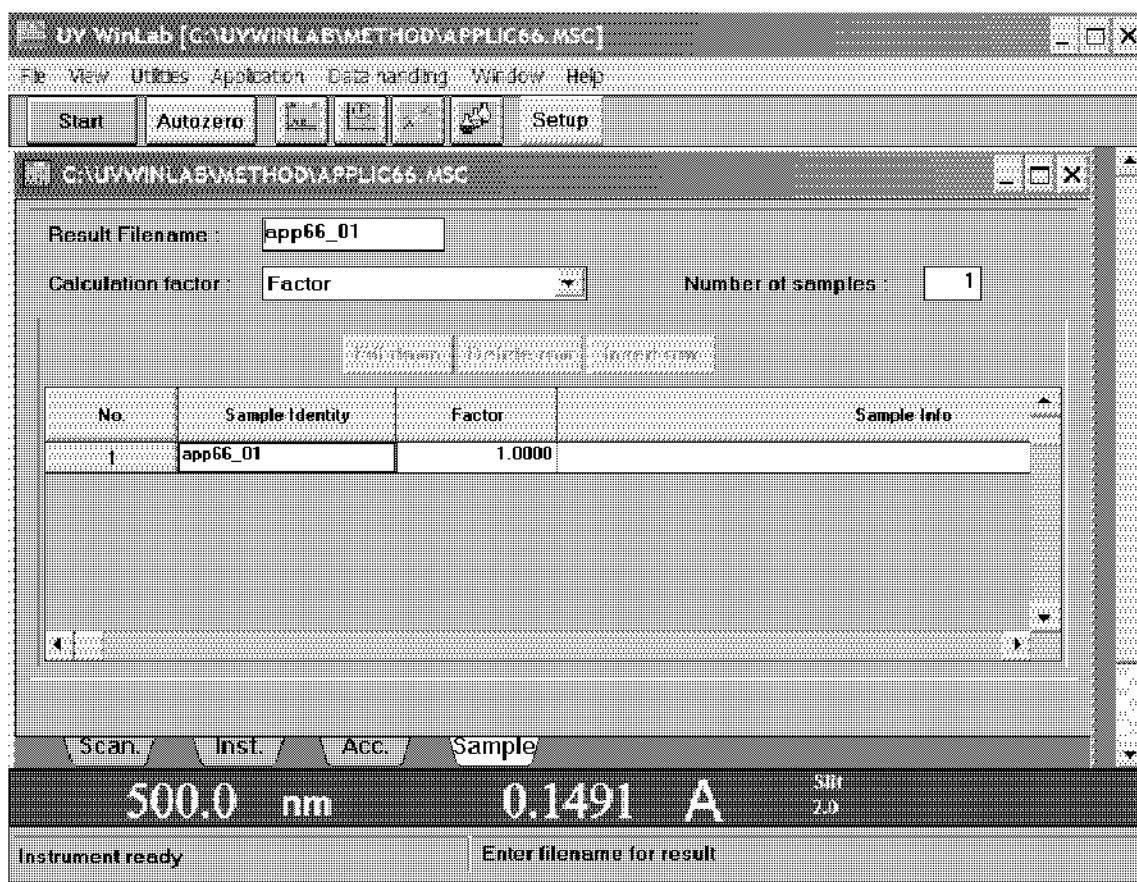


Рис. 1.8. Окно Sample настройки параметров снятия спектра и вывода результатов.

Как только введены все необходимые параметры снятия спектра, отредактированный метод следует сохранить под новым именем, выбрав Save as в меню File.

Установите параметр Default spectral format в положение ASCII в окне Utilities -> Configuration. Этот параметр задает формат записи спектра в файл, удобный для импорта в Excel или другие офисные программы для работы с табличными данными.

Нажмите кнопку Start. По этой команде метод будет передан в спектрофотометр и программа предложит ввести бланковый образец для снятия базовой линии спектра, рис. 1.9.

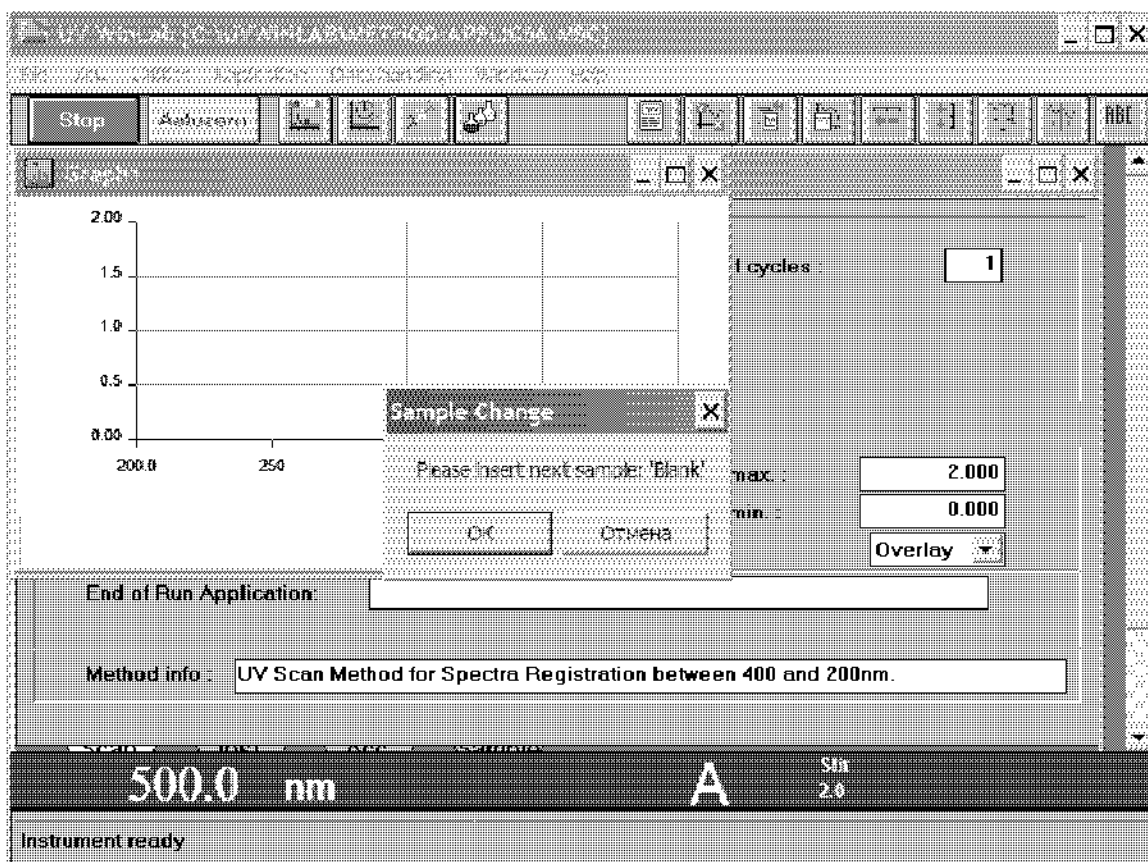


Рис. 1.9. Диалоговое окно смены образца. Программа предлагает установить бланковый образец для снятия базовой линии.

Установите два одинаковых образца с чистым растворителем или раствором без исследуемого соединения в кюветодержатель сравнения и в первую ячейку кюветодержателя для исследуемых образцов. В кювете с длиной оптического пути $L=1$ см должно быть 3-3.5 мл жидкости. Закройте крышку отделения кювет спектрофотометра. Дождитесь установки теплового равновесия в кюветах. Нажмите на кнопку OK в окне Sample change. Сразу после этого спектрофотометр начнет снимать спектр базовой линии, который будет вычитаться из спектров исследуемых образцов.

Затем программа предложит ввести исследуемый образец с именем, которое было задано в окне Sample метода. Приготовьте этот образец, используя тот же растворитель или раствор, для которого был снят спектр базовой линии. При этом анализируемый раствор должен быть тщательно перемешан. Оптимальную концентрацию для снятия спектра можно вычислить по уравнению:

$$C = \frac{1}{\varepsilon L}$$

Замените бланковый образец, находящийся в ближней ячейке кюветодержателя на исследуемый. Закройте крышку отделения кювет спектрофотометра. Дождитесь установки теплового равновесия в кювете с исследуемым образцом. Нажмите на кнопку ОК в окне Sample change. Спектрофотометр начинает снимать спектр, который отображается на экране компьютера в графическом виде, рис. 1.10. По завершении снятия спектра он будет автоматически записан в файл с именем, которое отображается под спектром тем же цветом, что и линия спектра.

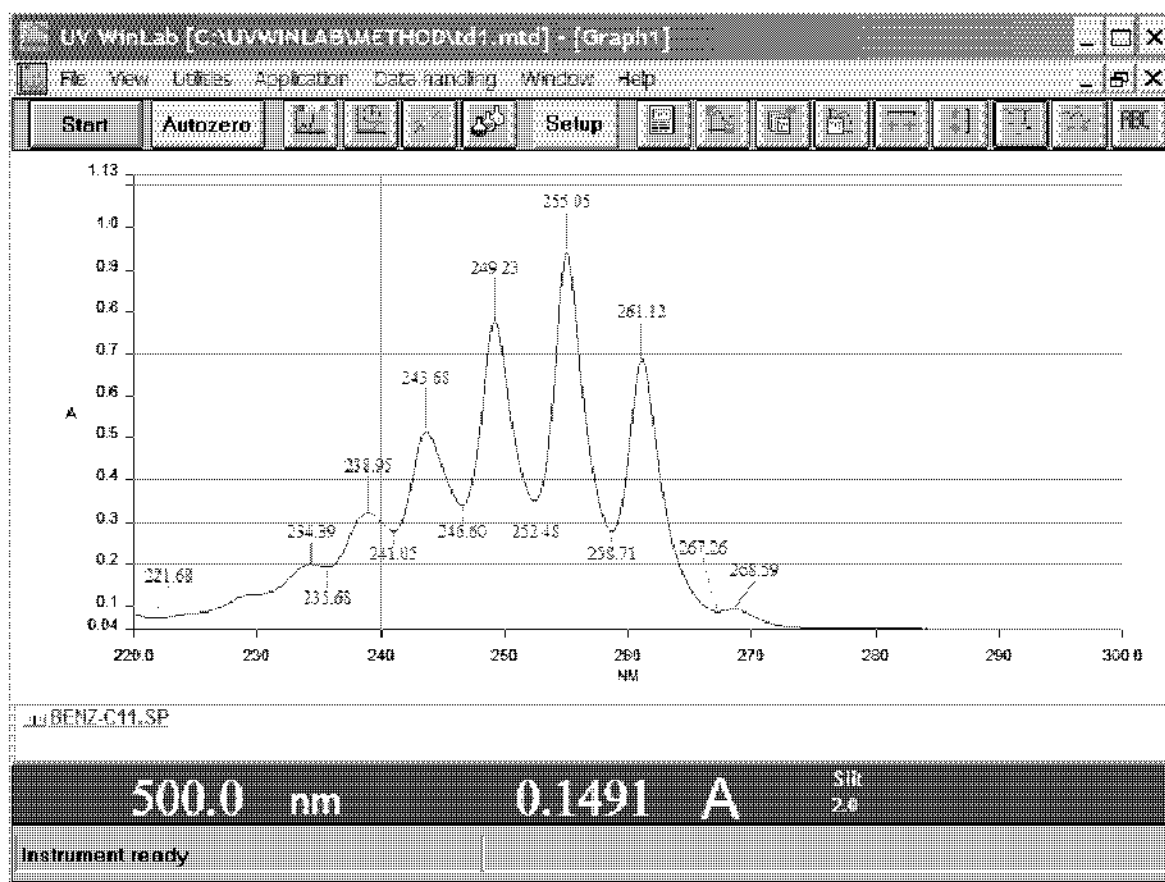


Рис. 1.10. Спектр раствора бензола в гексане.

Программа UVWinlab позволяет осуществить автоматический поиск и маркировку максимумов и минимумов спектра по нажатию кнопки Find peaks (третья справа). Спектр, записанный в файл в формате ASCII, можно обработать и оформить с помощью программы Excel. Импортируйте в Excel файл со спектром, указав в окне открытия файла параметр «все файлы» и следуя указаниям программы.

РАБОТА №1.1

Снимите УФ-спектр раствора 1-метилнафталина в циклогексане. Определите коэффициент экстинкции нафталина в этом растворе.

Порядок работы.

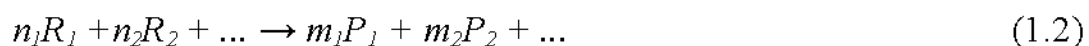
1. Приготовьте 25 мл раствора 1-метилнафталина в циклогексане с концентрацией 10^{-3} моль/л.
2. Снимите спектр этого раствора в диапазоне 220–400 нм.
3. Если оптическая плотность A в диапазоне поглощения ароматическим ядром (>250 нм) оказывается выше 2.1, разбавьте раствор в 3 раза, если менее 2.1, то – в A раз.
4. Снова снимите спектр. Повторяйте операции 3-4 до тех пор, пока оптическая плотность раствора не попадет в интервал $A = 0.7–1.7$. На основе данных об исходной концентрации, степени разбавления и измеренной оптической плотности конечного раствора вычислите концентрацию раствора, который будет иметь оптическую плотность, равную единице $A = 1$. Заново приготовьте раствор с этой концентрацией, взяв навеску 1-метилнафталина на аналитических весах и растворив ее в 100 мл циклогексана. Снимите спектр. Вычислите коэффициент экстинкции по уравнению (1.1).

Определение кинетических параметров химических реакций методом УФ-спектрофотометрии.

Спектрофотометрический метод определения кинетических параметров химических реакций является одним из наиболее простых и эффективных экспериментальных методов химической кинетики. В отличие от многих других методов, он не требует отбора проб для их анализа вне реакционной смеси или добавок других реагентов в реакционную смесь через заданные промежутки времени, что обычно снижает точность измерений.

Основным условием применения этого метода является различие спектров поглощения исходных реагентов и продуктов реакции. Кроме того, при использовании стандартного спектрофотометра, описанного в предыдущем разделе, важно, чтобы скорость реакции укладывалась в определенный диапазон. Например, для реакций, протекающих на 80% за время, меньшее одной минуты, требуется специальное оборудование для смешения реагентов и более быстродействующий датчик фотоприемника, чем в обычных приборах. Для этой цели используются спектрофотометры «остановленной струи». В настоящем пособии описана методика определения кинетических параметров более медленных реакций, протекающих за время от нескольких минут до нескольких часов.

Наиболее удобными для изучения спектрофотометрическим методом являются реакции, протекающие в прозрачной жидкой фазе. В общем виде уравнение химической реакции может быть записано как



где R_1, R_2, \dots, R_i – исходные реагенты, P_1, P_2, \dots, P_i – продукты реакции, $n_1, \dots, n_i, m_1, \dots, m_i$ – стехиометрические коэффициенты. Для реакций, протекающих при постоянном объеме, выражение для скорости реакции v имеет вид:

$$v = -\frac{1}{n_i} \frac{d[R_i]}{dt} = +\frac{1}{m_i} \frac{d[P_i]}{dt} \quad (1.3)$$

где t – время, $[R_i]$ и $[P_i]$ – молярные концентрации реагентов и продуктов реакции. Иногда в выражении для скорости реакции стехиометрические

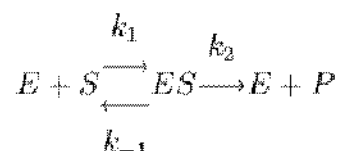
коэффициенты n_i , m_i не используют. В этом случае скорость одной и той же реакции может быть разной для разных реагентов и продуктов.

Для *простых*, или *элементарных* реакций применим основной постулат химической кинетики, согласно которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам:

$$v = -\frac{d[R_1]}{dt} = k[R_1]^{n_1}[R_2]^{n_2}\dots \quad (1.4)$$

Величины n_1 , n_2, \dots называются частным *порядком реакции* по соответствующим реагентам. Сумма частных порядков называется общим порядком реакции. Большинство известных реакций являются *сложными*, состоят из нескольких простых реакций, и их частные порядки часто не равны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Общий или частный порядок таких реакций может быть дробным, равным нулю (нулевой порядок реакции), а также может зависеть от условий эксперимента.

Существуют сложные реакции с кинетическим уравнением, которое существенно отличается от уравнения (1.4). Наиболее распространенными из них являются ферментативные реакции, протекающие в соответствии с уравнением:



где E – фермент, S – субстрат, P – продукт реакции, k_1 , k_{-1} , k_2 – константы скорости соответствующих реакций.

Выражение для скорости ферментативной реакции (уравнение Михаэлиса-Ментен) имеет вид

$$\frac{d[P]}{dt} = V_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (1.5)$$

где V_{\max} – максимальная скорость реакции, K_M – константа Михаэлиса:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Спектрофотометрический метод удобен в том случае, если спектры поглощения исходных веществ и продуктов реакции в УФ- или видимой области не совпадают. Кинетические параметры реакции определяются по зависимости оптической плотности раствора, где она протекает, от времени. При этом для определения концентрации реагентов или продуктов в текущий момент времени используют закон Бугера-Ламберта-Беера, уравнение (1.1).

Методика измерения кинетики химической реакции

Для изучения кинетики химических реакций спектрофотометрическим методом с помощью УФ-спектрофотометра Lambda-35 пользуются программой KinLab. Подготовьте растворы реагентов. Включите спектрофотометр, термостат, компьютер и запустите эту программу. После запуска программа предложит отредактировать параметры метода измерения в окне MethodEditor. Вы можете открыть также ранее сохраненный файл *.mki с параметрами метода. Нажмите закладку Kinetics и выберите подходящий временной диапазон результатов измерений, который будет обрабатываться программой расчета кинетических параметров.

Нажмите закладку Sample. Типичный вариант выбора параметров в этом окне приведен на рис. 1.11. Укажите число образцов (Number of Samples) реакционных смесей, которые будут изучены один за другим в ходе эксперимента. Если в реакционной смеси идет процесс, не связанный с исследуемой реакцией, но влияющий на оптическую плотность раствора, в свойствах первого образца установите параметр Blank. При обработке результатов будет сделана поправка на этот процесс.

Нажмите на закладку Instrument. В этом окне укажите длину волны, при которой будет определяться зависимость оптической плотности образцов от времени, ширину щели спектрофотометра, общее время измерения кинетики реакции для одного образца, интервал времени между измерениями оптической плотности, время задержки начала измерений с момента запуска программы. В окне Accessories задаются параметры перемещения кюветодержателя и параметры его термостатирования.

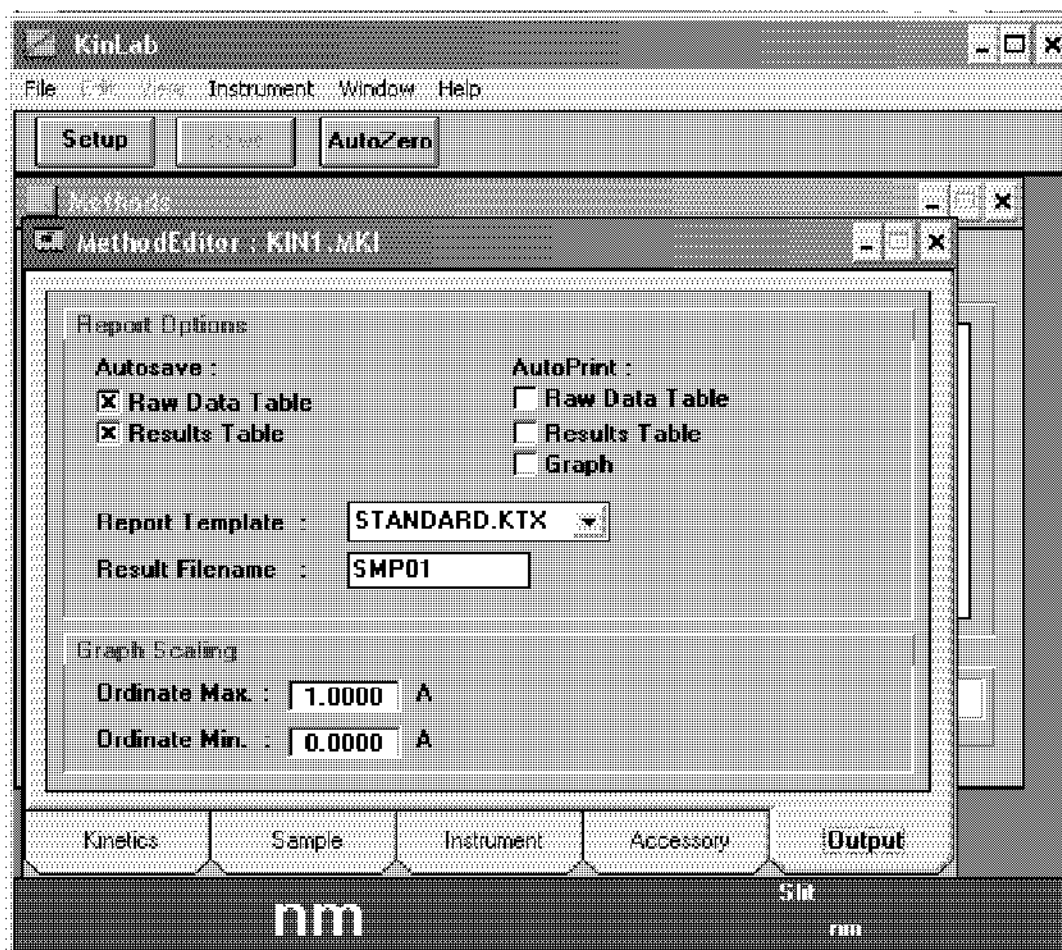
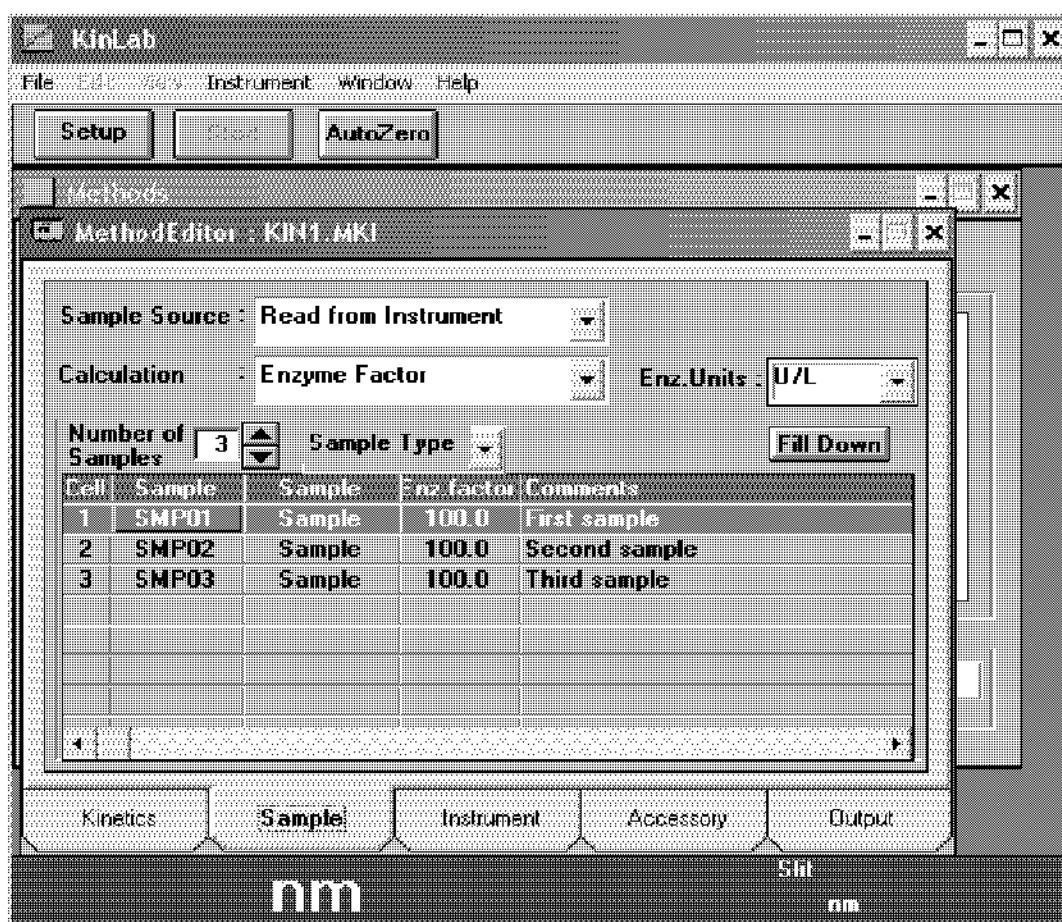


Рис. 1.11. Окна выбора параметров для измерения кинетики реакций.

В окне Output задайте параметры, как показано на рис. 1.11. Сохраните заданные параметры, нажав кнопки File, Save Method As. Нажмите на кнопку Setup. По этой команде параметры метода передаются с компьютера в микропроцессор спектрофотометра.

Залейте 3 мл раствора одного из реагентов в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см и установите ее в кюветодержатель. Установите также кювету сравнения в дальний от себя кюветодержатель. В кювете сравнения должно быть также 3 мл растворителя или раствора, в котором был растворен реагент. Растворы в кюветах не должны содержать пузырьки воздуха, чтобы не искажать результаты кинетических измерений. Нажмите на кнопку AutoZero. Эксперимент можно начинать, если с момента включения термостата прошло не менее 30 мин. Кюветы с растворами должны находиться в ячейках кюветодержателей до начала эксперимента не менее 5 мин. Добавьте раствор со вторым реагентом в кювету с первым и тщательно перемешайте. Без задержки нажмите на кнопку Start. Раствор второго реагента обычно имеет объем 10-50 мкл. С этого момента прибор начинает измерения оптической плотности исследуемого образца реакционной смеси через заданные интервалы времени.

После истечения времени, заданного в окне Instrument, программа предложит установить следующий образец и так далее, вплоть до последнего, указанного в окне Sample. Результаты эксперимента будут записаны в папке .../Uvwinlab/Data в файлах типа *.rki. Таблица с результатами имеет следующий вид:

| Time[min] | A | Delta A | dA/min |
|-----------|--------|---------|--------|
| 0.00 | 0.1171 | | |
| 0.08 | 0.1211 | 0.0041 | 0.0491 |
| 0.17 | 0.1257 | 0.0045 | 0.0518 |
| 0.25 | 0.1282 | 0.0025 | 0.0446 |
| 0.33 | 0.1312 | 0.0030 | 0.0425 |
| | | | |
| 13.50 | 0.3052 | 0.0004 | 0.0139 |
| 13.58 | 0.3055 | 0.0002 | 0.0139 |

где $\text{Time}[\text{min}]$ – время, прошедшее с начала эксперимента, A – округленная оптическая плотность раствора, ΔA – разница между соседними величинами A , dA/min – величина, пропорциональная скорости реакции в данный момент времени. Коэффициент пропорциональности между dA/min и скоростью реакции можно рассчитать, если определена разность в коэффициентах экстинкции реагентов и продуктов. Если известна начальная концентрация реагентов, а конечная степень превращения реагентов в ходе эксперимента выше 80%, то разность в коэффициентах экстинкции можно рассчитать с достаточной точностью по измеренной зависимости оптической плотности реакционной смеси от времени.

Для расчетов кинетических параметров важны первая и последняя колонки результатов измерений. Величина dA/min не содержит ошибок округления величины A . Импортируйте таблицу с результатами в Excel и рассчитайте кинетические параметры изученных реакций.

РАБОТА №1.2

Определите максимальную скорость и константу Михаэлиса ферментативной реакции гидролиза пара-нитроанилида бензоиларгинина (BAPNA) с помощью трипсина. Приготовьте 25 мл раствора трипсина в 0,05 М ТРИС буфере ($\text{pH}=8,1$), содержащем 10^{-2} М CaCl_2 , и 200 мкл раствора BAPNA в диметилформамиде, в расчете на то, что исходная концентрация BAPNA в реакционной смеси будет составлять $0,36 \cdot 10^{-3}$ М, а трипсина – 24 мг/мл. Измерения оптической плотности реакционной смеси осуществляются при длине волны $\lambda=410$ нм.

Инфракрасная спектроскопия

Современная молекулярная спектроскопия базируется на квантовой теории, согласно которой любая молекула может существовать в стационарных состояниях, соответствующих определенным энергетическим уровням. Из одного состояния в другое молекула может переходить, поглощая или испуская квант света, энергия которого определяется разностью энергий исходного и конечного состояний.

В зависимости от природы энергетических уровней, между которыми происходят квантовые переходы, оптическая молекулярная спектроскопия подразделяется на вращательную, колебательную и электронную. Вращательные спектры связаны с движением молекулы как целого, происходящим без изменения положения центра тяжести. Колебательные спектры имеют место при изменении взаимного расположения атомов в молекуле. Наконец, электронные спектры возникают при изменении распределения электронной плотности, т.е. определяются электронным движением.

Согласно этой классификации инфракрасные спектры (ИК спектры) возникают при изменении колебательных и вращательных уровней молекулы. Поэтому их часто называют колебательно-вращательными. ИК спектры большинства молекул не содержат особенно узких линий поглощения. Это вызвано тем, что изменения вращательной энергии могут происходить одновременно с изменением колебательной энергии, что наглядно представлено на рис. 1.12. Каждый из приведенных колебательных уровней E_1 и E_2 связан с расположенными близко к нему вращательными уровнями. Переходы между уровнями E_1 и E_2 могут сопровождаться также изменениями вращательных уровней. В этих случаях наблюдается «полоса» очень тесно расположенных линий для каждого изменения колебательной энергии. Для сложных молекул, особенно в жидком состоянии, «тонкая вращательная структура» данной полосы обычно не может быть разрешена.

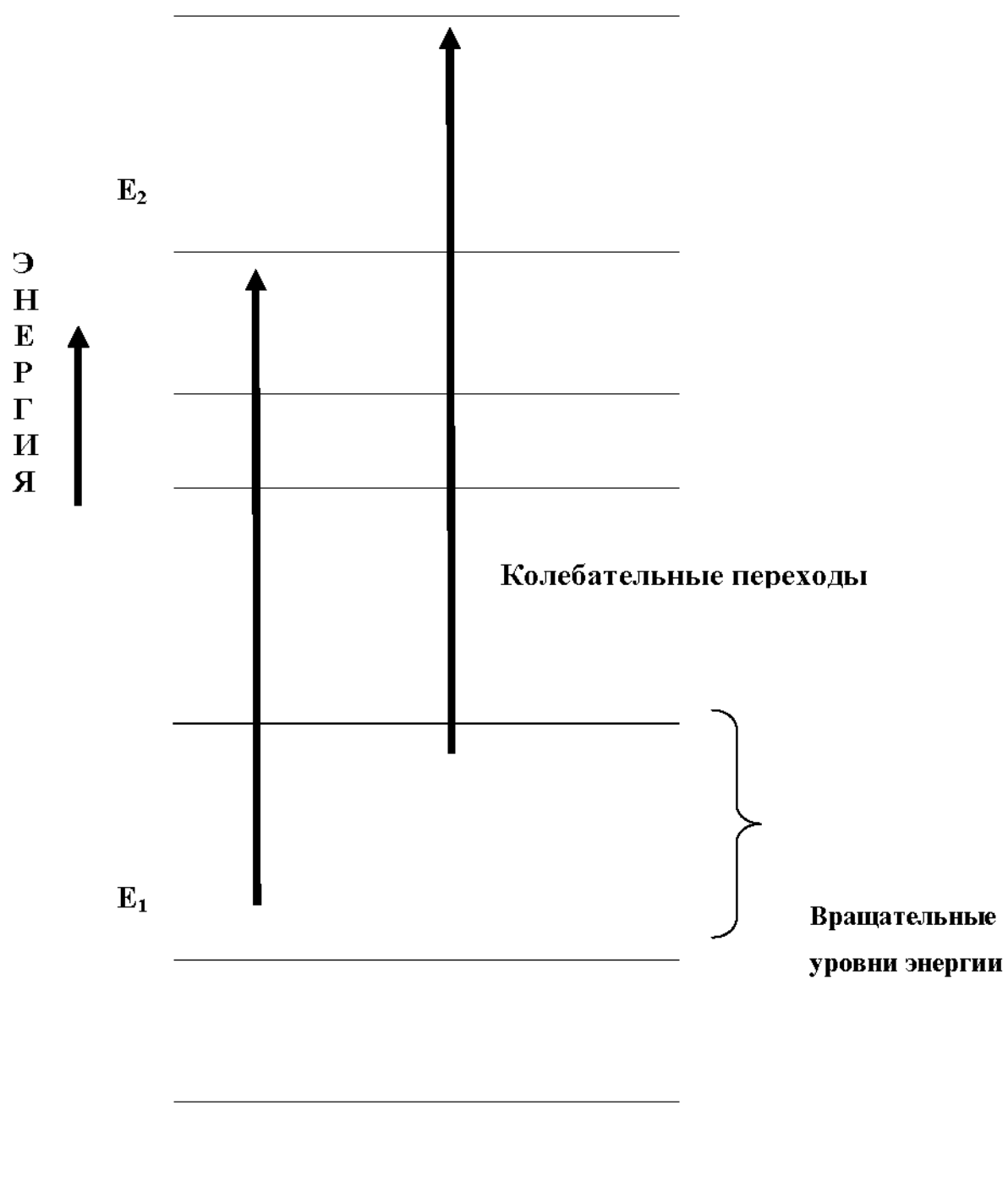


Рис. 1.12. Схематическое изображение колебательных и вращательных уровней энергии.

Соотношения между энергетическими и волновыми параметрами

При взаимодействии молекулы с электромагнитным излучением происходит изменение энергии молекулы, которое определяется соотношением (1.6):

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (1.6)$$

где E_2 и E_1 – энергии системы в конечном и начальном состояниях.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано волновыми и энергетическими параметрами. В ИК-спектроскопии волновой параметр выражается волновым числом ν (часто также называют частотой поглощения), имеющим размерность см^{-1} ($\nu = 1/\lambda$, где λ – длина волны). Связь между энергетическими и волновыми параметрами выражается следующим соотношением:

$$1 \text{ ккал/моль } (\Delta E) = 2.859 \cdot 10^{-3} \nu (\text{см}^{-1}).$$

Например, длине волны 400 нм отвечает волновое число 25000 см^{-1} или энергия 71.5 ккал/моль.

Характеристические колебания

Нелинейная молекула, содержащая n -атомов, имеет $3n-6$ основных (фундаментальных) колебаний. У линейной молекулы число основных колебаний возрастает до $3n-5$. В зависимости от типа симметрии молекулы, в ИК-спектрах проявляются либо все фундаментальные, либо только часть из них.

Наряду с основными частотами в ИК-спектрах вследствие ангармоничности колебаний обычно присутствуют обертоны и составные частоты. Обертоны соответствуют частотам, кратным какой-либо частоте, а составные частоты являются суммами или разностями различных фундаментальных частот. Обертоны и составные частоты имеют невысокую интенсивность.

Колебание двухатомной молекулы можно приближенно рассматривать как колебание гармонического осциллятора, частота которого определяется уравнением (1.7):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.7)$$

где ν – частота колебания; K – силовая постоянная, характеризующая упругость связи; а μ – приведенная масса осциллятора (уравнение 1.8)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.8)$$

В многоатомной молекуле сохраняется симбатность частоты и величины K/μ для отдельных атомных группировок. Если в такой атомной группировке силовые постоянные связи или массы сильно отличаются от параметров остальной части молекулы, то колебания наблюдаются в узком интервале частот и проявляются в спектрах всех соединений, содержащих эту группировку. Такие колебания получили название **характеристических**, или групповых. Так, характеристическими будут колебания групп, содержащих легкий атом водорода (C-H, O-H, N-H), и колебания групп с кратными связями (C=C, C=N, C=O, N=N).

В настоящее время ИК-спектры молекул широко применяются для следующих целей: а) для идентификации соединений, б) для количественного анализа, в) для структурно-группового анализа, г) для изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Наиболее важные полосы поглощения в ИК-спектрах химических соединений

Предельные углеводороды

ИК-спектры предельных углеводородов характеризуются появлением полос поглощения, вызванных колебаниями связей C-C и C-H. Полосы углеводородов, связанные с характеристическими частотами C-H, находятся в трех областях: $3000-2800 \text{ см}^{-1}$, $1400-1300 \text{ см}^{-1}$ и около 700 см^{-1} , рис. 1.13.

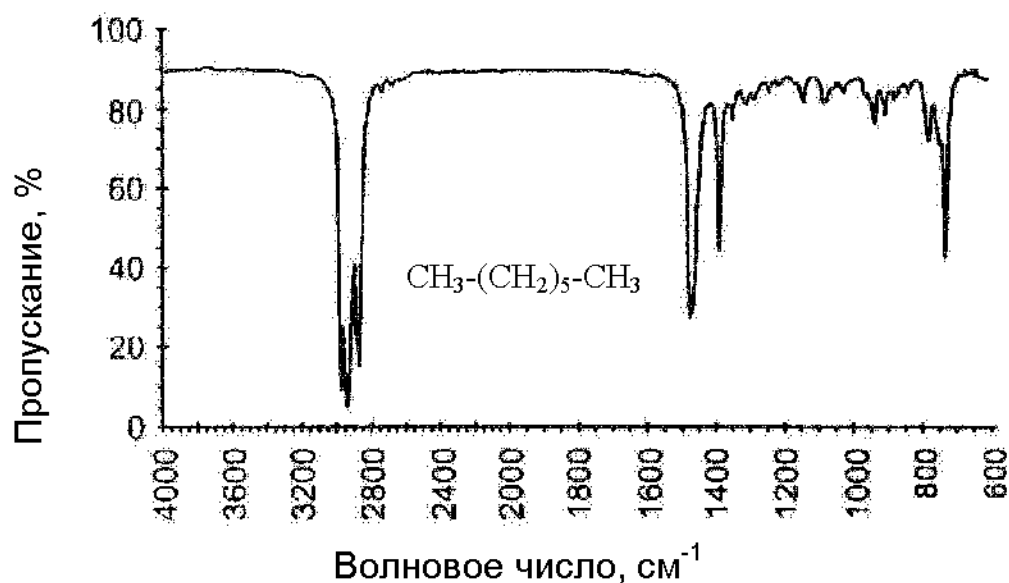


Рис. 1.13. ИК-спектр н-гептана.

Поглощение в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями С-Н. Оно проявляется в виде сложной полосы поглощения, в которой пики при 2962 см^{-1} и 2872 см^{-1} принадлежат колебаниям метильной группы (асимметричные - ν_{as} и симметричные - ν_{s}), а пики при 2926 и 2853 см^{-1} относятся к валентным колебаниям метиленовой группы (ν_{as} и ν_{s} , соответственно). Положение этих полос поглощения хорошо сохраняется у всех типов алифатических углеводородов. Интенсивности полос зависят от числа метиленовых и метильных групп в молекуле углеводорода.

Поглощение в области $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и около 700 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями С-Н связей.

Алкены

Введение кратной связи в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, характеризующих эту связь, и изменяет положение полос поглощения групп, непосредственно связанных с ней. В моноолефинах с валентными колебаниями $\text{C}=\text{C}$ связана полоса поглощения в области $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Это колебание не является строго валентным, поскольку наряду с растяжением связи $\text{C}=\text{C}$ происходит изменение углов $\text{H-C}=\text{C}$, рис. 1.14.

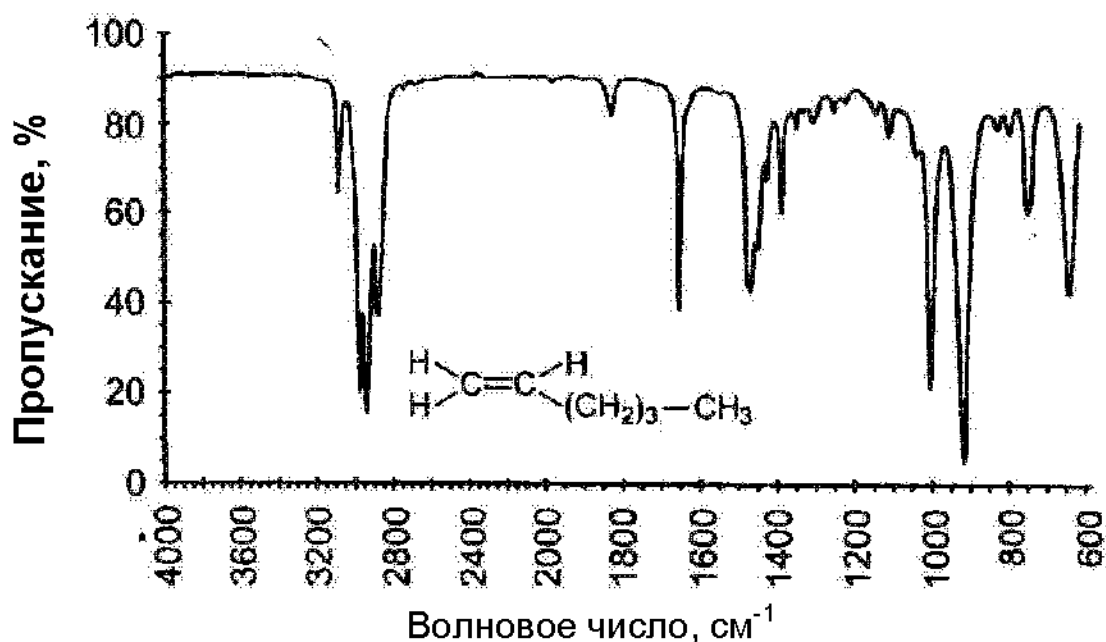


Рис. 1.14. ИК-спектр гексена-1.

В центральносимметричных этиленовых соединениях колебание $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ неактивно вследствие запрета по симметрии (так как симметричные колебания происходят без изменения дипольного момента). В несимметричных молекулах интенсивность полосы поглощения увеличивается по мере смещения двойной связи на конец цепи. Положение полосы $\text{C}=\text{C}$ внутри интервала $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ зависит от степени замещения у связи $\text{C}=\text{C}$ и геометрии молекулы, табл. 1.1.

Как видно из табл. 1.1, увеличение числа заместителей повышает частоту $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. Для транс-изомера частота $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, как правило, выше, чем для цис-изомера.

Таблица 1.1

Колебания $\nu_{C=C}$ алкенов

| Структура алкена | ν , см^{-1} | Соединение | ν , см^{-1} |
|--|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| $\text{RCH}=\text{CH}_2$ | 1648-1638 | Гексен-1 | 1642 |
| $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 1658-1648 | 3,3-диметилбутен-1 | 1645 |
| $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ - <i>цис</i> | 1662-1652 | 2-метилпентен-1 | 1653 |
| $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ - <i>транс</i> | 1678-1668 | <i>цис</i> -пентен-2 | 1658 |
| $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ | 1675-1665 | <i>транс</i> -пентен-2 | 1670 |
| $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ | | | |

Ароматические углеводороды

Ароматические соединения могут быть обнаружены по поглощению в трех областях: по валентным колебаниям С-Н ($\nu_{C-H} > 3000 \text{ см}^{-1}$), скелетным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей (1600 - 1500 см^{-1}) и по интенсивному поглощению ниже 900 см^{-1} , обусловленному деформационными колебаниями С-Н связей.

Полосы валентных колебаний связей С-Н имеют среднюю интенсивность и обычно представляют группу полос. В присутствии алкильных групп полосы поглощения ароматических С-Н появляются как плечи на основной полосе алифатических ν_{C-H} .

Особенностью ИК-спектров бензольных углеводородов является интенсивное поглощение, находящееся в области ниже 900 см^{-1} . Это поглощение относится к неплоским деформационным колебаниям С-Н ароматического кольца. Для самого бензола этому колебанию соответствует полоса 671 см^{-1} . Для замещенных бензола частоты деформационных колебаний связей С-Н зависят от числа и положения заместителей.

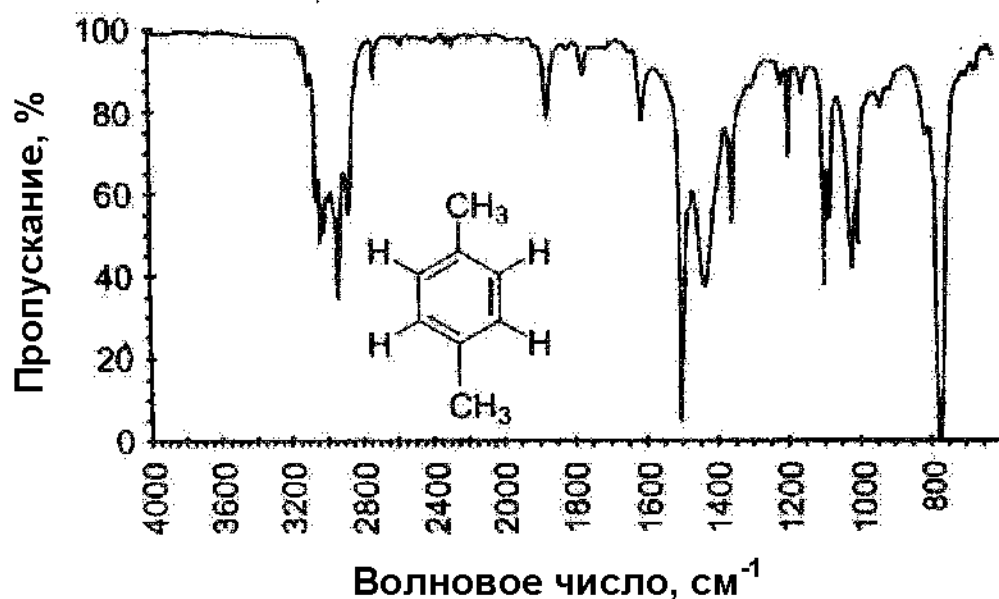


Рис. 1.15. ИК-спектр 1,4-диметилбензола.

Гидроксилсодержащие соединения

Введение гидроксильной группы в молекулу приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей О-Н. Наиболее характерные полосы появляются в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания О-Н группы), рис. 1.16.

Валентные колебания О-Н группы являются характеристическими, поскольку в них принимает участие легкий атом водорода. Они наблюдаются в широком интервале частот ($3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Образование водородной связи влияет на положение и форму полос валентных колебаний О-Н связи.

Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения в области $3670\text{--}3580\text{ см}^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях. Идентификация полос свободной ОН-группы не вызывает затруднений, так как другие основные колебания не дают полос в этой области, а интенсивность обертонов намного ниже.

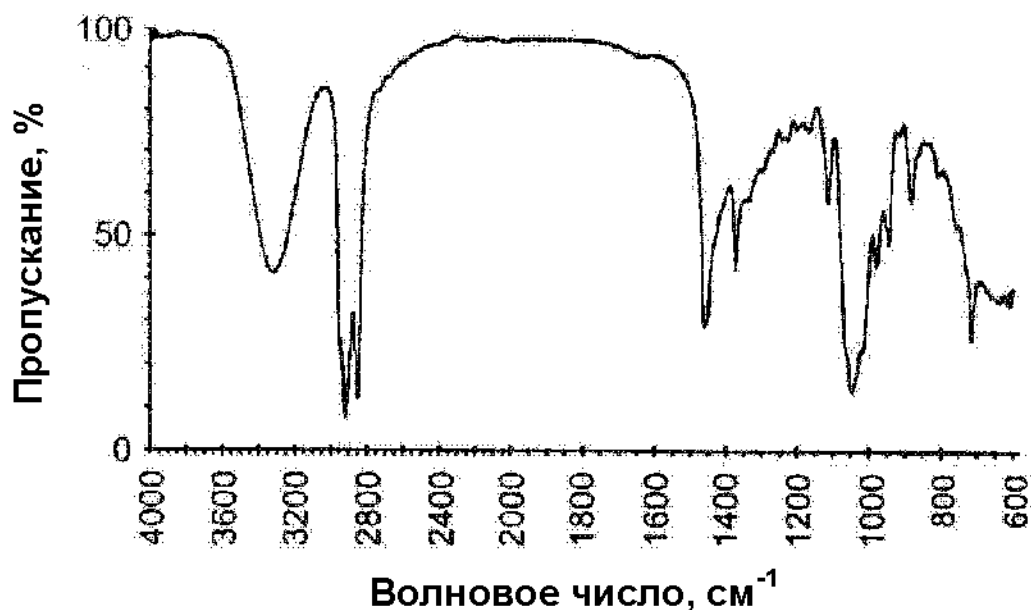


Рис. 1.16. ИК-спектр октанола-1.

Участие гидроксильной группы в образовании межмолекулярных водородных связей проявляется в смещении полосы поглощения в сторону меньших частот и значительном увеличении ее интенсивности. Образование водородных связей между молекулами спирта приводит к появлению димеров и ассоциатов. Для димеров характерно возникновение резкой полосы поглощения в области $3550\text{--}3450\text{ см}^{-1}$. В спектре ассоциатов наблюдается широкая полоса в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Характерным признаком межмолекулярных водородных связей является изменение характера спектра в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ при изменении концентрации гидроксилсодержащего соединения в инертном растворителе: при малых концентрациях гидроксилсодержащего вещества в спектре имеется узкая полоса поглощения, отвечающая свободной гидроксильной группе. Увеличение концентрации приводит к появлению димеров и ассоциатов и в спектре, наряду с полосой свободной OH-группы появляется поглощение в более длинноволновой области. Дальнейшее увеличение концентрации сопровождается возрастанием интенсивности поглощения полосы связанной OH-группы и уменьшением интенсивности полосы свободной гидроксильной группы.

Таким образом, ИК-спектры в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ дают возможность исследовать водородные связи в различных химических

соединениях. Изучение зависимости положения и интенсивности полос поглощения в этой области от концентрации гидроксилсодержащего соединения позволяет определить характер водородной связи.

Соединения, содержащие карбонильную группу

ИК-спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением в области $1900-1580\text{ см}^{-1}$, обусловленным характеристическими колебаниями с участием группы $\text{C}=\text{O}$. На положение и интенсивность полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ влияет в первую очередь структура молекулы (геометрия молекулы; массы атомов, связанных с карбонильной группой; индукционные и мезомерные эффекты; стерические факторы). Кроме того, на частоту $\text{C}=\text{O}$ влияют агрегатное состояние и растворитель (образование водородных связей или электростатические взаимодействия). Смещения, происходящие при этом, обычно меньше сдвигов, наблюдаемых под влиянием структурных факторов.

Высокая чувствительность карбонильного поглощения к изменению ближайшего окружения связана с тем, что это групповое колебание, в котором наряду с колебанием связи $\text{C}=\text{O}$ принимают весьма существенное участие прилежащие углы и связи. Для отдельных классов химических соединений частоты поглощения $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ находятся в узком интервале, вследствие чего по положению полосы поглощения $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ можно сделать заключение о типе карбонильного соединения.

Для простейшего карбонилсодержащего соединения – **муравьиного альдегида** – колебание, связанное с $\text{C}=\text{O}$ -группой, проявляется при 1745 см^{-1} .

В **алифатических альдегидах** поглощение карбонильной группы находится в интервале $1740-1720\text{ см}^{-1}$. В газообразном состоянии частота $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ повышается. Например, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ацетальдегида в парах равно 1752 см^{-1} , а пропионового альдегида – 1757 см^{-1} .

В **насыщенных кетонах** частота карбонильной группы наблюдается в интервале $1725-1705\text{ см}^{-1}$. Как и для альдегидов, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в парах повышается

~ на 20 см^{-1} . Для ацетона, например, $\nu_{\text{C=O}}$ в парах 1742 см^{-1} , а в растворах – $1728\text{-}1718\text{ см}^{-1}$ в зависимости от растворителя.

В **карбоновых кислотах** частота колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ увеличивается. В парообразном состоянии или в разбавленных растворах в неполярных растворителях $\nu_{\text{C=O}}$ наблюдается в области $1790\text{-}1770\text{ см}^{-1}$. Обычно наблюдаемое поглощение жидких карбоновых кислот в области $1720\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям карбонильной группы димера, рис. 1.17.

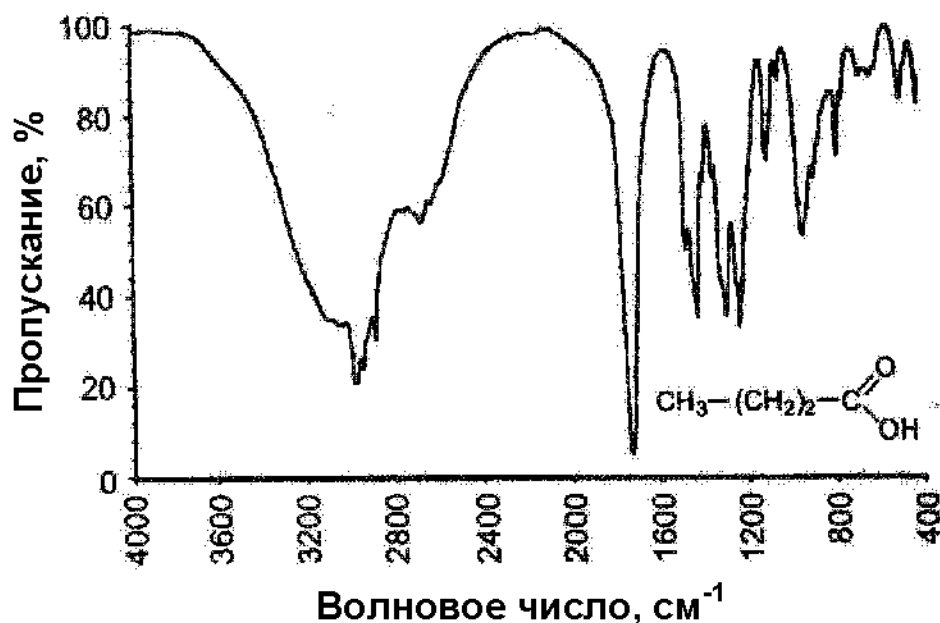


Рис. 1.17. ИК-спектр бутановой кислоты.

В твердом состоянии, когда ассоциация еще сильнее, полоса поглощения карбонильной группы смещена ~ на 30 см^{-1} в длинноволновую область.

Для **сложных эфиров** поглощение карбонильной группы наблюдается при $1750\text{-}1735\text{ см}^{-1}$. Это значение $\nu_{\text{C=O}}$ выше наблюдаемых величин $\nu_{\text{C=O}}$ соответствующих ассоциированных карбоновых кислот, но ниже $\nu_{\text{C=O}}$ мономерных кислот.

Амины

Появление специфичных полос поглощения в ИК-спектрах аминов связано с колебаниями связей N-H и C-N, которые проявляются в областях $3500\text{-}3300$, $1650\text{-}1500$, $1360\text{-}1000\text{ см}^{-1}$.

Поглощение в области $3500-3300\text{ см}^{-1}$ вызвано валентными колебаниями связей N-H. Первичные амины в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют две полосы поглощения, рис. 1.18. Более высокочастотная полоса ($\sim 3500\text{ см}^{-1}$) соответствует асимметричным валентным колебаниям, вторая полоса ($\sim 3400\text{ см}^{-1}$) – симметричным валентным колебаниям группы NH_2 . Вторичные амины имеют в этой области только одну полосу валентных колебаний, рис. 1.19. У третичных аминов соответствующих полос поглощения нет, рис. 1.20.

Подобно гидроксильной группе аминогруппа склонна к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей. При этом полосы поглощения валентных колебаний NH смещаются в низкочастотную сторону. Эти смещения меньше, чем в случае гидроксильной группы.

При неполной ассоциации аминов, наряду с полосами ассоциированной аминогруппы, можно наблюдать и полосы свободной аминогруппы.

Поглощение в области $1650-1500\text{ см}^{-1}$ определяется деформационными колебаниями аминогруппы. Первичные амины имеют интенсивную полосу плоских антисимметричных деформационных колебаний в интервале $1650-1580\text{ см}^{-1}$. Полоса деформационных колебаний группы NH вторичных аминов, расположенная в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$, обычно слабая и определяется трудно.

В области $1360-1000\text{ см}^{-1}$ у всех типов аминов появляются полосы поглощения, вызванные участием C-N связи в скелетных колебаниях молекулы.

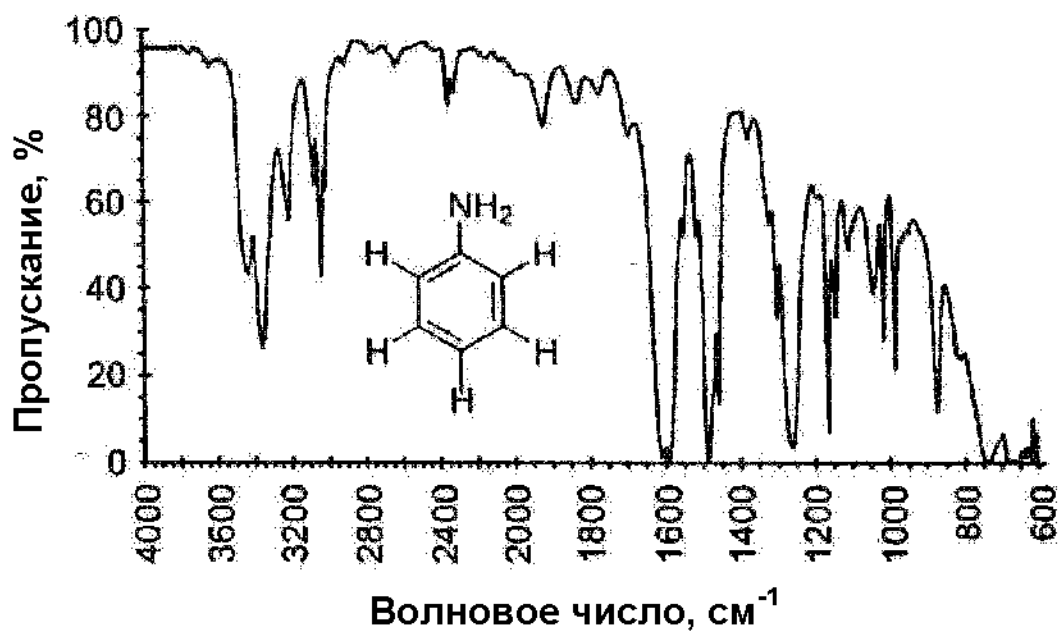


Рис. 1.18. ИК-спектр первичного амина (анилина).

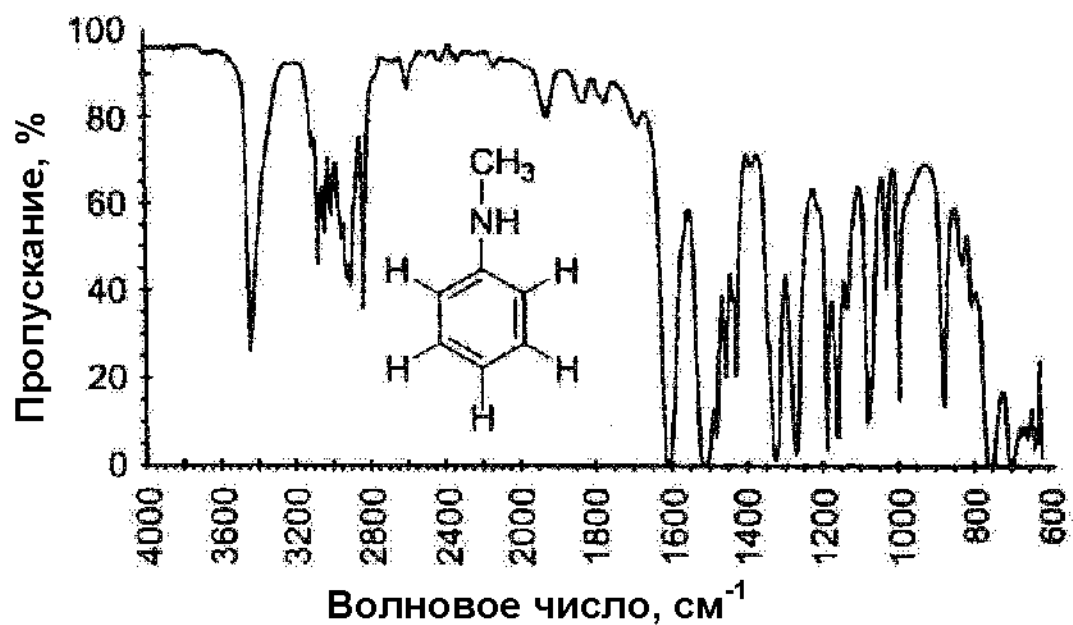


Рис. 1.19. ИК-спектр вторичного амина (N-метиланилина).

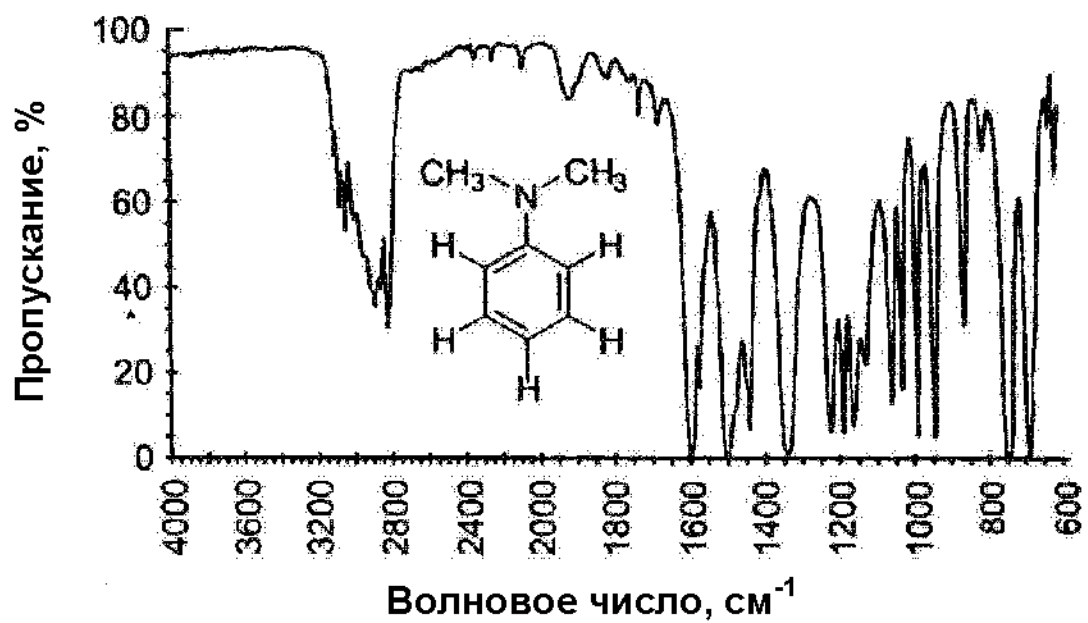


Рис. 1.20. ИК-спектр третичного амина N, N-диметиланилина.

Составные части ИК-спектрометра

Научный прибор, на котором проводятся измерения инфракрасных спектров называется ИК-спектрометр. На рис 1.21 представлен общий вид ИК-спектрометра Vector 22 фирмы Bruker, на котором проводится спецпрактикум.

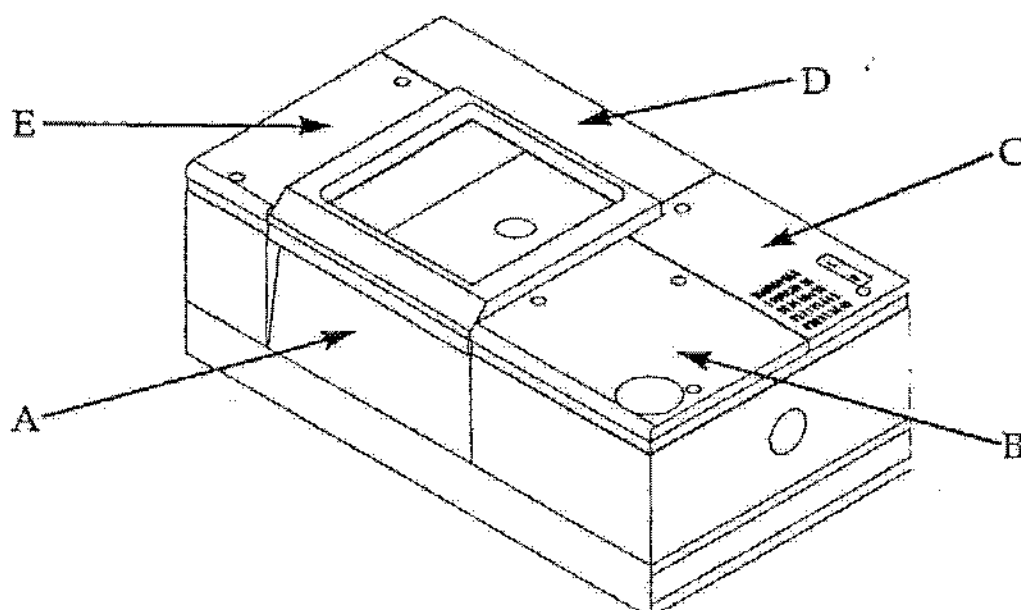


Рис. 1.21. Внешний вид ИК-спектрометра Vector 22, показывающий расположение отсеков: А – кюветный отсек, В – интерферометра, С – отсек источника излучения, D – отсек блока питания, E – отсек детектора.

На рис. 1.22 представлен оптический путь в ИК-спектрометре. Частотный диапазон ИК спектрометра Vector 22 – от 7500 до 370 см^{-1} . Он имеет разрешение до 0.5 см^{-1} .

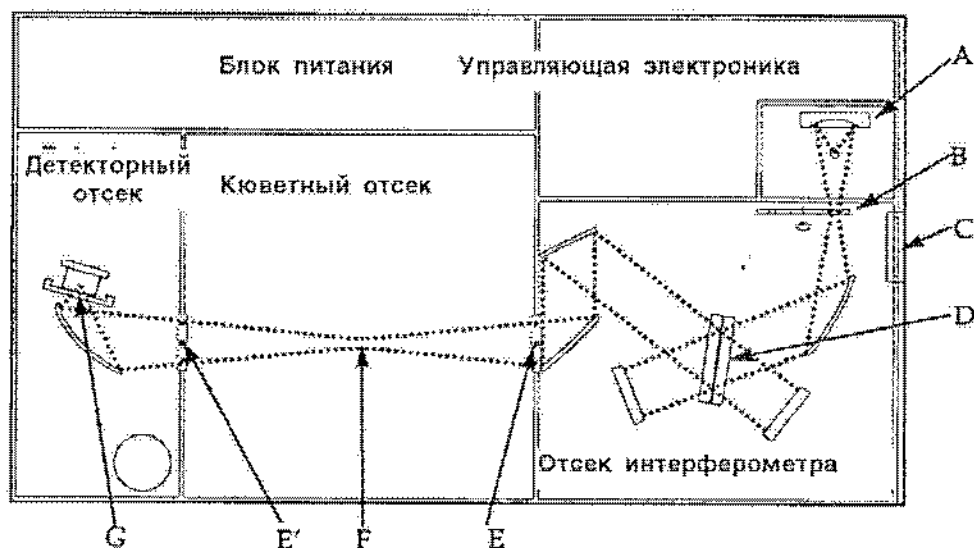


Рис. 1.22. Оптический путь в приборе Vector 22. Главные компоненты оптической схемы: А – ИК источник, В – пленочный диск, С – выходной порт, D – светоделитель, Е – окно камеры, Е' – дополнительное окно камеры, F – держатель образца, G – детектор.

Типичная ИК-спектроскопическая кювета представлена на рис. 1.23. В ее состав входят: два плоскопараллельных окошка, разделенных прокладкой из свинцовой и алюминиевой фольги или тефлона. Материалом окошек в зависимости от их назначения служит кварц, стекло или галоидные соли щелочных или щелочноземельных металлов. Окошки и прокладки прочно закреплены в специальном держателе. Толщина прокладки должна быть точно известна, поскольку ею определяется толщина поглощающего слоя.

При работе с растворами необходимо иметь в виду ряд требований:

А) Растворители должны быть достаточно прозрачными в области поглощения исследуемого вещества;

Б) Растворители не должны химически взаимодействовать с растворенным веществом;

В) Растворители не должны взаимодействовать с материалом кювет.

Наиболее удобными растворителями при измерении ИК-спектров являются тетрахлорметан, хлороформ, тетрахлорэтилен и сероуглерод

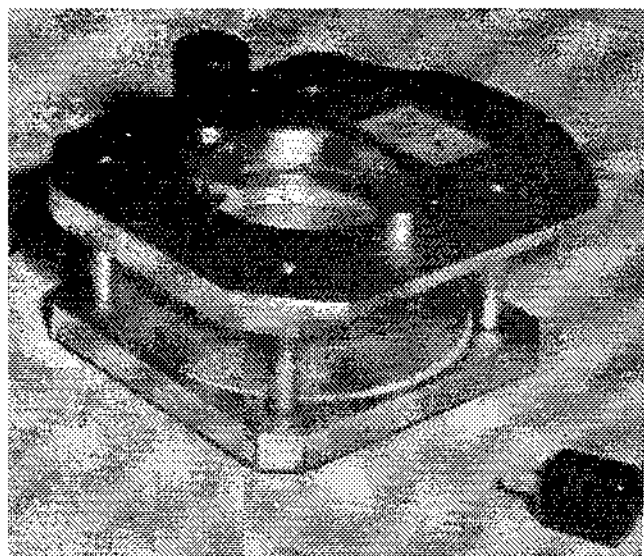


Рис. 1.23. Общий вид ИК спектроскопической кюветы.

Порядок включения прибора и снятия спектров

- 1) Включите ИК спектрометр. После инициализации (приблизительно через 30 сек) лампочка состояния прибора должна начать мигать зеленым светом. В противном случае – обратиться к преподавателю.
- 2) Включите компьютер и монитор.
- 3) Войдите в операционную систему OS2 и затем в управляющую программу OPUS.
- 4) Откройте диалоговое окно и выберите опцию *Measurement*.
- 5) Следующий этап - снятие спектра базовой линии. После выбора опции *Measurement* в открывшемся окне, рис. 1.24, введите число сканов (стрелка С). В данном случае число сканов - 32. Введите описание эксперимента и директорию, где будет храниться файл (стрелка В). В данном случае образец называется Sample, файл называется Work, а директория, где будет храниться файл - E:\opus\MEAS. Затем нажмите закладку “*Start Background Measurement*” (стрелка Е) и прибор начинает снимать спектр базовой линии. Этот спектр будет автоматически вычтен сразу после снятия спектра с образцом.

Закладки Experiment (стрелка А), Repeat Control (стрелка D), Special Measurements (стрелка F), Setup (стрелка А), Test/Optic Utilities (стрелка I), Align Mode (стрелка G) нажимать не рекомендуется без разрешения

преподавателя, поскольку в этом случае могут быть сбиты настройки программы.

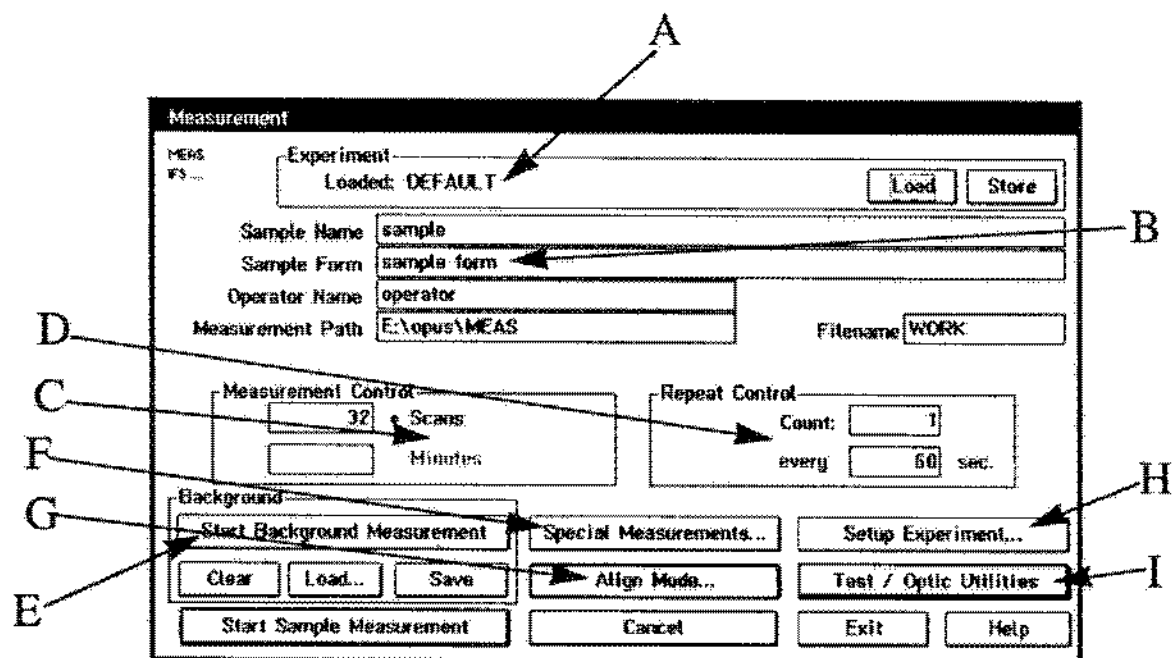


Рис. 1.24. Диалоговое окно *Measurement*.

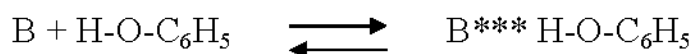
б) Следующий шаг – снятие спектра образца. Откройте кюветный отдел. Установите кювету с образцом в кюветодержатель. Закройте кюветный отдел ИК спектрометра. Затем в диалоговом окне “*Measurement*” нажмите закладку “*Start Sample Measurement*”, чтобы прибор начал снимать спектр исследуемого образца. Полученный спектр запишется под именем “Work” в директории E:\opus\MEAS.

РАБОТА №1.3.

Определение энтальпии образования водородной связи в растворах фенола по смещению полосы ОН-колебаний.

Наиболее широкое распространение имеют косвенные спектроскопические методы исследования водородной связи. Они заключаются в исследовании изменения частот, интенсивностей и формы контура характеристических полос основных колебаний тех группировок, атомы которых участвуют непосредственно в образовании водородной

связи. Так, для спиртов обычно изучают полосу валентного колебания ОН-связи. При образовании водородной связи частота этой полосы понижается, а интенсивность и полуширина – существенно увеличиваются. Существует корреляция между смещением полосы ОН-колебания и энтальпией образования водородной связи. Так, для фенола при ассоциации с различными протоноакцепторами по схеме:



в растворах CCl_4 выполняется соотношение (1.9)

$$\Delta H = 0.016\Delta\nu_{OH} + 0.63 \quad (1.9)$$

где $\Delta\nu_{OH}$ – разность волновых чисел полосы валентного колебания ОН-связи мономерных и связанных в комплекс молекул (cm^{-1}). ΔH – энтальпия образования комплекса за счет Н-связи (ккал/моль).

В настоящей работе предлагается определить энтальпию образования водородной связи в димерах фенола.

ПОРЯДОК РАБОТЫ

- 1) Записать спектр разбавленного раствора фенола ($C=0.005$ моль/л) в CCl_4 в области валентных колебаний ОН-связи ($3700-3000\text{ см}^{-1}$) в слое 5 мм.
- 2) Записать спектр концентрированного раствора фенола ($C=5$ моль/л) в тонком слое.
- 3) Найти в спектре волновые числа максимума полос мономерной и ассоциированной ОН-группы.
- 4) Рассчитать по формуле энтальпию образования водородной связи в самоассоциатах фенола.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир. 1981. Т.1.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2003. Т.1.

II. КАЛОРИМЕТРИЯ

Основные понятия и определения

Для правильной интерпретации результатов калориметрических экспериментов необходимо знание основ термодинамики.

Объект изучения термодинамики – термодинамические системы, т.е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью. Вещество или тело, помещенное в калориметр, следует рассматривать как термодинамическую систему.

Системы бывают:

- **открытые**, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой;
- **закрытые**, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом;
- **изолированные**, в которых нет обмена с окружением ни энергией, ни веществом.

Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано количественно с помощью **термодинамических функций**. Выделяют следующие виды этих функций:

- **Функции состояния**, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути процесса, по которому это состояние получено. Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F , энтропия S .
- **Функции перехода**, значение которых зависит от пути процесса, по которому происходит изменение системы. Примеры функций перехода: работа A и теплота Q .

Изучение тепловых эффектов химических процессов составляет содержание раздела термодинамики – термохимии. В большинстве случаев исследуемые процессы осуществляют при постоянном объеме или давлении. Согласно первому закону термодинамики, при постоянном объеме теплота процесса равна изменению внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U$$

а при постоянном давлении – изменению энтальпии:

$$Q_P = \Delta H$$

Другими словами, в этих случаях тепловой эффект химической реакции или физико-химического процесса равен изменению функции состояния. Это означает, что при постоянном давлении и или объеме с тепловыми эффектами можно обращаться как с функциями, изменение которых не зависит от пути, по которому осуществляется интересующее нас превращение. Это свойство теплового эффекта находит широкое применение в практических исследованиях.

Приборы, предназначенные для измерения тепловых эффектов, называются **калориметрами**. Калориметры классифицируют по принципу измерения теплового эффекта, характеру теплообмена калориметрической ячейки с окружающей средой, а также по типу изучаемых процессов. Различают калориметры сгорания, испарения, смешения, титрования. На практике применяются следующие режимы калориметрических измерений:

1. Изотермический режим. В этом режиме оболочка калориметра и калориметрическая система имеют постоянную и равную температуру: $T_{изм} = T_{об} = const$. При изотермических измерениях необходима компенсация возникающего теплового потока реакции. Он компенсируется теплотой фазового перехода материала оболочки или термоэлектрическим эффектом, величина которых измеряется.

2. Изопериболический режим. Температура оболочки калориметра поддерживается постоянной: $T_{об} = const$. При этом температура измерительной системы $T_{изм}$ в начальный момент времени равна температуре оболочки $T_{изм} = T_{об}$, а затем меняется пропорционально мощности теплового потока исследуемого процесса. Через некоторое время после завершения этого процесса температуры измерительной системы и оболочки вновь становятся одинаковыми. В ходе эксперимента измеряется площадь пика на зависимости мощности теплового потока от времени.

3. Адиабатический режим. Теплообмен между калориметрической системой и оболочкой калориметра полностью исключен. Для этого температуру оболочки в ходе измерений поддерживают равной температуре калориметрической системы: $T_{об}(t) = T_{изм}(t)$. В ходе эксперимента измеряется тепловой эффект,

сообщаемый оболочке для поддержания равенства ее температуры с температурой калориметрической системы.

Адиабатические калориметры применяют для реакций, где скорость выделения теплоты в ходе реакции невелика.

4. Сканирующий режим. Температура оболочки $T_{об}$ или калориметрической системы $T_{изм}$ линейно изменяется во времени. Один из типичных способов – нагревание оболочки с постоянной скоростью. При этом температура системы повышается с некоторым запаздыванием.

$$T_{об} = (T_{об})_0 + at$$

В современных сканирующих калориметрах имеется возможность широкого выбора рабочих температур. С помощью этих калориметров быть изучен широкий спектр физических и химических процессов: фазовые переходы, процессы упорядочения структур, кинетика химических реакций.

В настоящем пособии рассматриваются руководство по применению изотермического, изопериболического и сканирующего калориметров для выполнения ряда лабораторных работ.

Изопериболическая калориметрия

РАБОТА №2.1

В настоящей работе предлагается выполнить эксперимент с использованием изотермического калориметра ВТ 2.15 “SETARAM”, работающего в изопериболическом режиме. Общий вид прибора и схематический разрез калориметрической бомбы представлены на рис. 2.1.

Первый этап включает в себя электрическую калибровку прибора. Типичный контур тепловыделения от времени, регистрируемый на данном калориметре, представлен на рис. 2.2. Площадь под контуром прямо пропорциональна величине измеряемого теплового эффекта.

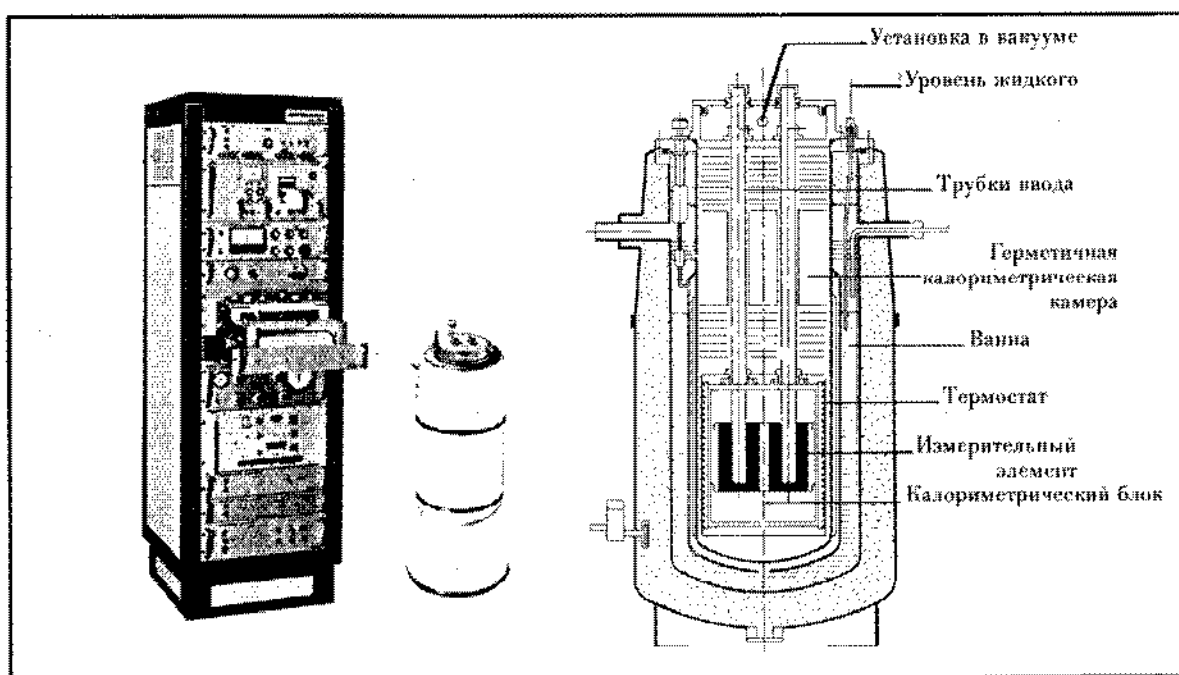


Рис. 2.1. Общий вид калориметра BT 2.15 “SETARAM”.

Второй этап - измерение энтальпии растворения вещества (нафталина, бензола, октана) в органическом растворителе (диоксане, бутаноле-1, диметилформамиде) при 25°C.

Третий этап – построение термохимического цикла, связывающего процессы растворения, сольватации и парообразования и расчет с использованием литературных данных энтальпии сольватации вещества в растворителе.



Рис. 2.2. Типичный контур зависимости мощности тепловыделения от времени, регистрируемый на калориметре BT-2.15 “Setaram”.

Дифференциальная псевдоадиабатическая калориметрия

Рассматриваемый в настоящем разделе дифференциальный псевдоадиабатический калориметр предназначен в первую очередь для определения тепловых эффектов относительно быстрых процессов растворения (до 600 сек). С помощью этого калориметра можно также определять тепловые эффекты реакций, протекающих в растворах, используя закон Гесса. По характеру теплообмена калориметрических ячеек и принципу измерения теплового эффекта данный прибор можно отнести к дифференциальным адиабатическим калориметрам с утечкой теплоты.

На рис. 2.3 показана зависимость температуры в калориметрической ячейке идеального адиабатического калориметра от времени.

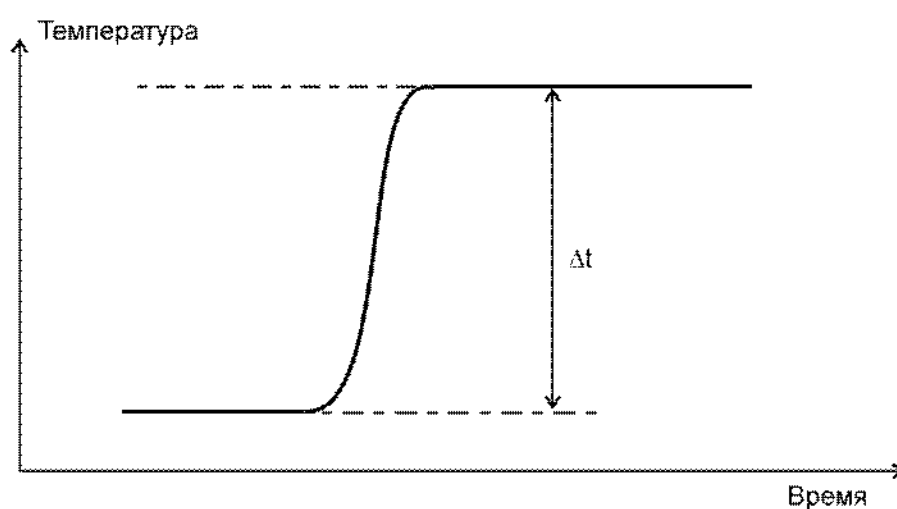


Рис. 2.3. Ход температуры в ячейке идеального адиабатического калориметра.

По определению, у адиабатического калориметра отсутствует теплообмен с окружающей средой. Поэтому, как видно из рис. 2.3, температура калориметрической ячейки до начала исследуемого процесса не меняется: начальный участок калориметрической кривой параллелен оси абсцисс. В результате изучаемого процесса выделяется теплота, которая полностью тратится на увеличение температуры калориметрической ячейки. На конечном участке температура также не меняется, поскольку теплообмена с окружающей средой нет.

Величина теплового эффекта пропорциональна величине «скачка» температуры (Δt):

$$Q = C \cdot \Delta t \quad (2.1)$$

Коэффициент пропорциональности C в этом уравнении называют постоянной калориметрической ячейки. Это теплоемкость калориметрической ячейки, она может быть рассчитана, исходя из удельных теплоемкостей и масс материалов, использованных для изготовления ячейки, а также теплоемкостей и масс реагентов, помещенных в нее. Однако, гораздо проще и точнее определять эту величину с помощью процедуры калибровки. Для этого в калориметрическую ячейку вводится известное количество теплоты Q_k и измеряется соответствующий температурный скачок Δt_k . Постоянную или «калибровочный коэффициент» калориметрической ячейки можно вычислить по уравнению:

$$C = \frac{Q_k}{\Delta t_k}$$

В реальном калориметре абсолютной адиабатичности достичь невозможно. Можно лишь более или менее приблизиться к адиабатичности, максимально снизив теплообмен. Ход температуры в таком калориметре показан на рис. 2.4. Для корректного определения величины Δt здесь имеет принципиальное значение правильное определение времени начала изучаемого процесса и его завершения. На рис. 2.4 они обозначены как τ_b и τ_e . Определяются они как абсциссы точек отрыва реальной калориметрической кривой от касательных, продолжающих линию хода температуры до и после изучаемого процесса. Разница значений ординаты в точках конца и начала изучаемого процесса $\Delta t'$ представляет собой лишь приблизительную оценку истинного скачка температуры Δt , поскольку ко времени τ_e часть теплоты исследуемого процесса успевает рассеяться в результате теплообмена.

Полное отсутствие теплообмена до момента времени τ_b , как это показано на рис. 2.4, может наблюдаться лишь в одном исключительном случае, когда исходная температура в ячейке точно равна температуре

окружающей среды. Если это не так, то в реальном эксперименте мы можем получить калориметрическую кривую, например, такую, как на рис. 2.5.

При расчете истинного скачка температуры Δt к реально измеряемой величине $\Delta t'$ рассчитывается поправка, зависящая от длительности изучаемого процесса, наклона начального и конечного участка калориметрической кривой в точках τ_b и τ_e , а также формы кривой

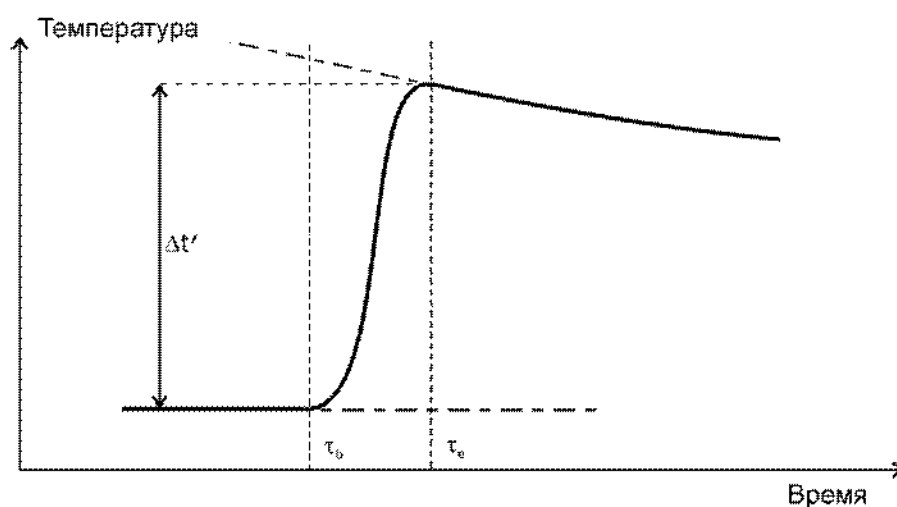


Рис. 2.4. Зависимость температуры от времени в ячейке адиабатического калориметра с утечкой теплоты.

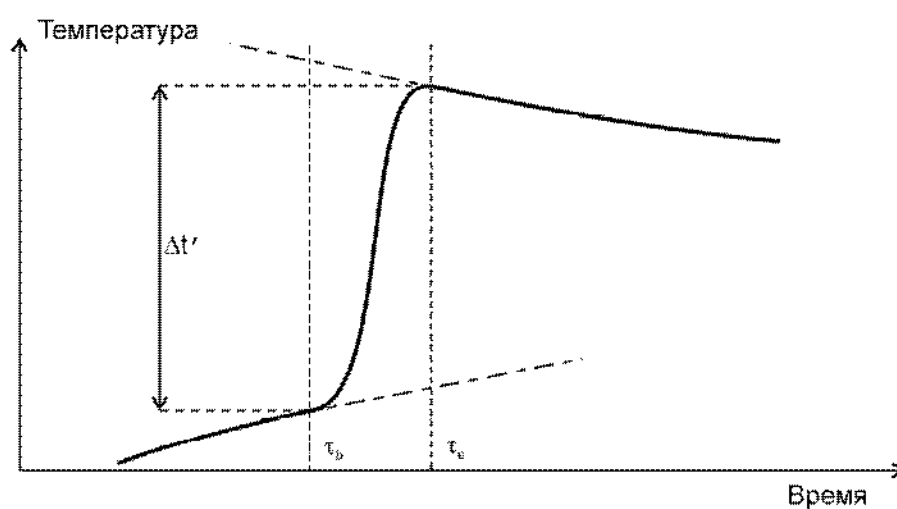


Рис. 2.5. Пример реальной калориметрической кривой.

на участке от τ_b до τ_e . Расчет поправки основан на некоторых допущениях, поэтому точность определяющей результирующей величины температурного скачка Δt будет тем выше, чем меньше абсолютная величина поправки. Последняя, в частности, зависит от крутизны наклона калориметрической

кривой в точках τ_b и τ_e , то есть от тангенса угла наклона касательных на рис. 2.5.

Можно добиться уменьшения наклона этих касательных, применив дифференциальную схему. Суть ее состоит в том, что в качестве калориметрического сигнала рассматривается не температура в калориметрической ячейке, а разность температур в двух одинаковых калориметрических ячейках. Положительный наклон калориметрической кривой на начальном участке, рис. 2.5, обусловлен тем, что содержимое калориметрической ячейки имеет температуру несколько меньшую, чем окружающая среда. Поэтому наблюдается медленный прогрев. Если взять две калориметрические ячейки, то разность температур в них будет меняться гораздо медленнее, поскольку температура окружающей среды для обеих ячеек одинакова.

Заметим, что измерение температуры в калориметрическом эксперименте производится с очень высокой чувствительностью и на калориметрический сигнал оказывают влияние, в том числе, и колебания температуры окружающей среды. Это так называемые, температурные помехи. Их уровень также существенно понижается благодаря дифференциальной схеме, поскольку влияние этих помех на обе ячейки приблизительно одинаково.

Для обеспечения постоянства температурных условий эксперимента обе калориметрические ячейки помещаются в металлическую рубашку, через которую циркулирует вода от термостата с температурой 25°C.

Устройство калориметра растворения

Основные части калориметра – это две одинаковые калориметрические ячейки. Схема калориметрической ячейки изображена на рис. 2.6. Ячейка включает сосуд Дьюара (1), в который наливают 110 мл растворителя. Сверху сосуд Дьюара закрывается тефлоновой крышкой (2). На крышке смонтированы мешалка (3) и несколько запаянных снизу стеклянных трубок, в которых залито силиконовое масло и размещены: термистор (4) для измерения температуры в ячейке, прецизионное проволочное сопротивление (5) для калибровки калориметрической ячейки с помощью эффекта Джоуля-Ленца. Еще в одной стеклянной трубке

находится резистор для более мощного нагрева содержимого ячейки. Это необходимо для доведения температуры ячейки до стандартного значения в 25°C перед экспериментом.

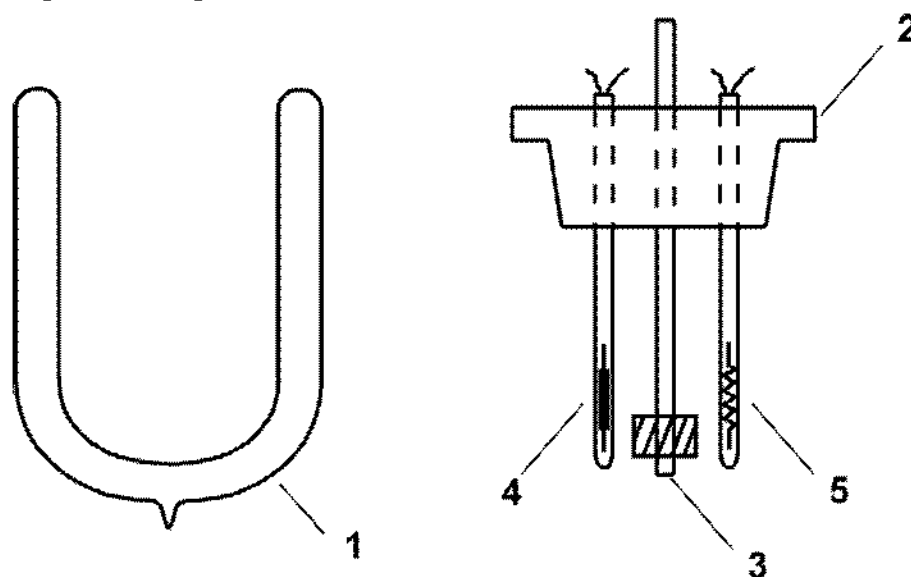


Рис. 2.6. Калориметрическая ячейка.

В крышке ячейки также имеется отверстие для устройства ввода растворимого соединения. Это устройство изображено на рис. 2.7. Оно состоит из тefлонового корпуса (6) с подвижным штоком (7) и вставляется в крышку калориметрической ячейки вертикально. На нижней части штока имеются лезвия из нержавеющей стали (8).

На устройство ввода навинчивается контейнер с растворимым веществом (9), который состоит из трех металлических (латунных или дюралюминиевых) частей: основания (11), средней части (12) и крышки (13), а также двух тонких тefлоновых пленок (10). Сборка контейнера (называемого также «контейнер для вещества») производится следующим образом. Берется

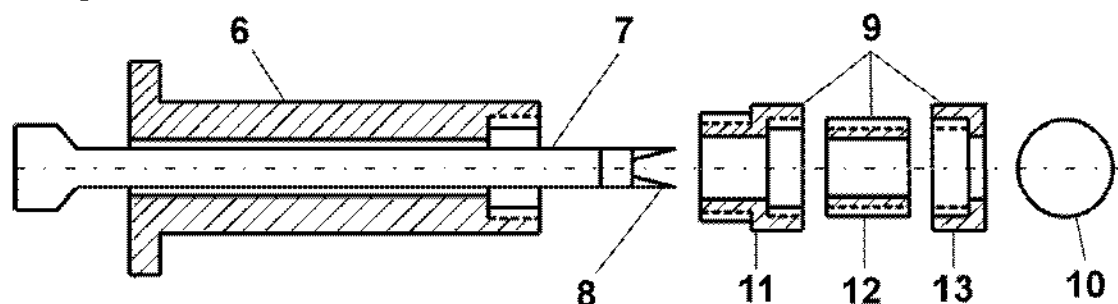


Рис. 2.7. Устройство для ввода растворимого вещества в калориметрическую ячейку.

основание (11) и в него вставляется тефлоновая пленка (10). Затем в основание плотно ввинчивается средняя часть (12). Таким образом, тефлоновая пленка оказывается зажатой между основанием и средней частью, и мы получаем маленький «стаканчик», в который и берется навеска растворяемого вещества. Вторая тефлоновая пленка вкладывается в крышку (13) и последняя туго навинчивается на «стаканчик» с растворяемым веществом. Получается герметичный контейнер, который ввинчивается в корпус устройства ввода (6).

Устройство ввода в сборе вставляется в крышку калориметрической ячейки с растворителем. Затем калориметрическая ячейка термостатируется пока наклон зависимости разности температур ячеек от времени не станет постоянным. В момент проведения калориметрического эксперимента шток (7) опускают вниз и вращательным движением прорезают последовательно обе тефлоновые пленки. При этом растворяемое вещество попадает в растворитель. После того как обе пленки разрезаны, шток возвращают в исходное состояние.

В основе измерительной система калориметра лежит схема моста Уитстона, которая изображена на рис. 2.8. Два плеча этого моста – это термисторы с сопротивлениями R_L и R_R , находящиеся, соответственно, в левой и в правой калориметрических ячейках. Термисторы обладают высоким температурным коэффициентом сопротивления – 3-5%/°C. Другие два плеча моста - резисторы сравнения R_1 и R_2 , один из которых

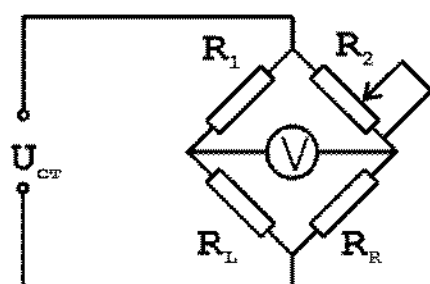


Рис. 2.8. Схема моста Уитстона.

(R_2) является переменным и используется для уравнивания моста. На вертикальную диагональ моста подается высокостабильное напряжение ($U_{ст}$). Условием равновесия моста Уитстона является равенство нулю напряжения V на горизонтальной диагонали моста. При этом соблюдается соотношение:

$$\frac{R_L}{R_R} = \frac{R_1}{R_2}$$

Это означает, что при известных значениях R_R , R_1 и R_2 можно рассчитать значение R_L .

Реальная измерительная схема работает не в условиях равновесия, а в условиях небольшого разбаланса моста Уитстона, когда $V \ll U_{cm}$. Можно показать, что в этом случае при постоянстве электрического сопротивления одного из термисторов изменение измеряемого напряжения V пропорционально изменению сопротивления второго термистора:

$$R_R = \text{const} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial R_L} = c_L \quad \text{и} \quad R_L = \text{const} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial R_R} = c_R$$

Если номиналы сопротивлений в левой части моста Уитстона точно равны номиналам сопротивлений правой части, $R_1 = R_2$ и $R_L = R_R$, то коэффициенты пропорциональности c_L и c_R равны между собой по величине и противоположны по знаку. Если при этом равны и температурные коэффициенты обоих термисторов, $\frac{\partial R_L}{\partial t_L} = \frac{\partial R_R}{\partial t_R}$, то изменение измеряемого напряжения ΔV будет пропорционально изменению разности температур в двух калориметрических ячейках:

$$\Delta V = c' \cdot \Delta(t_L - t_R)$$

В реальном измерительном приборе невозможно добиться идеального равенства соответствующих сопротивлений и, тем более, равенства температурных коэффициентов двух термисторов. Поэтому используются два равенства:

$$\Delta t_L = c'_L \cdot \Delta V \quad \text{и} \quad \Delta t_R = c'_R \cdot \Delta V \quad (2.2)$$

Целью калориметрических измерений является определение не скачков температуры, а соответствующих тепловых эффектов исследуемых процессов Q_L и Q_R в ячейках калориметра. Чтобы перейти к последним, следует объединить уравнения (2.2) и (2.1). Заметим, что в уравнении (2.1) и значения коэффициента C для левой и правой ячеек, вообще говоря, могут быть различны. В результате получим:

$$Q_L = k'_L \cdot \Delta V \quad \text{и} \quad Q_R = k'_R \cdot \Delta V$$

Коэффициенты k'_L и k'_R так же, как и в уравнении (2.1) определяются с помощью процедуры калибровки. Эти величины называются калибровочными коэффициентами левой и правой калориметрических ячеек.

В применяемом калориметре процедура калибровки, а также последующий расчет тепловых эффектов выполняется присоединенным к калориметрическому блоку персональным компьютером с помощью

РАБОТА № 2.2.

Определение энтальпии растворения дифенила в четыреххлористом углероде.

Последовательность действий при определении энтальпий растворения:

1. Включите компьютер. Внимание: если при включении компьютера окажется включенным калориметрический блок, то из-за самопроизвольного включения калибровочных нагревателей калориметр может выйти из строя. Запустите программу «ARNETT##.EXE».
2. Установите сосуды Дьюара в металлические стаканы – держатели. Последние вместе с сосудами Дьюара поместите в латунный корпус термостатирующей рубашки.
3. С помощью мерного цилиндра залейте в каждый сосуд Дьюара по 110 мл четыреххлористого углерода.
4. Закройте сосуды Дьюара тефлоновыми крышками. Обратите внимание: электрический кабель от правой крышки идет к правому разъему на передней панели калориметрического блока (от левой ячейки – к левому разъему)!
5. Передвижением блока с ячейками и небольшим вращением (до 30 градусов) сосудов Дьюара в стаканах – держателях добейтесь совмещения осей мешалок левой и правой ячеек с осями привода от электродвигателя.
6. Соедините мешалки с приводом с помощью муфт.
7. Включите калориметрический блок.
8. Включите электродвигатель мешалок.

9. Включите внешний термостат, нагнетающий в металлическую рубашку воду с температурой 25°C.
10. Включите прогрев растворителя в ячейках калориметра до 25°C. Для этого необходимо запустить термостатирующую программу, выбрав пункт меню на экране персонального компьютера «Установить 25 градусов». При этом по команде с компьютера включится термостат внутри ячеек и зажгутся красные светодиоды, показывающие, что идет ячейки нагреваются. Программу прогрева можно завершить нажатием клавиши <ENTER>, когда оба светодиода погаснут.
11. Подготовьте 4 контейнера для растворяемого вещества. Контейнеры имеют метки (например I, II, III, IV). Желательно контейнеры с метками I, II использовать для левой калориметрической ячейки, а контейнеры III, IV – для правой.
12. Возьмите навески дифенила в каждый из 4-х контейнеров. Масса навески дифенила должна быть в пределах от 0.0400 до 0.0600 г. Масса пустых контейнеров и контейнеров с навесками измеряется и записывается в рабочий журнал с точностью до 4-х десятичных знаков.
13. Контейнер «I» навинтите на устройство ввода левой ячейки. Вставьте устройство ввода в левую ячейку. Контейнер «III» с правым устройством ввода помещается в правую ячейку.
14. Оставьте калориметрическую систему термостатироваться в течение 20 минут.
15. Включите калориметрическую программу, выбрав в меню компьютера пункт «КАЛОРИМЕТРИЯ». При запуске программа выполняет некоторые действия по проверке работоспособности калориметра. Так, например, если не подключен какой-либо из разъемов или не включен калориметрический блок, программа сообщит об этом. Программа также проверяет работу усилителя электрического сигнала с калориметра. Если соотношение сигнала на соседних диапазонах не соответствует нормальному значению (2.0), программа также сообщит об этом. В этом случае, чтобы продолжить работу с программой, необходимо два раза нажать клавишу <ENTER>. Иногда отклонение выходного сигнала от номинального значения происходит не из-за неисправности усилителя, а из-за стохастического характера калориметрического сигнала. Затем программа задает оператору ряд

вопросов. В ответ необходимо вводить с клавиатуры соответствующие данные и нажимать клавишу <ENTER>:

– «НАЗВАНИЕ:»- нужно ввести название исследуемой системы (не более 30 символов). Обычно это «РАСТВОРЯЕМОЕ СОЕДИНЕНИЕ /РАСТВОРИТЕЛЬ». Лучше в качестве названия вводить общепринятые сокращения, причем латинскими буквами. В данном случае ответ должен быть: «DIPHENYL/CCl₄».

– «ЛЕВАЯ НАВЕСКА :...пустой :» - вводится вес в граммах пустого контейнера в левой ячейке.

– «полный» - вес левого контейнера с навеской.

– «ПРАВАЯ НАВЕСКА :...пустой :» - вводится вес в граммах пустого контейнера в правой ячейке.

– «полный» - вес правого контейнера с навеской.

– «МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА :» - ввести молярную массу растворяемого соединения. Для уменьшения вероятности арифметической ошибки эту величину лучше не рассчитывать, исходя из формулы, а взять из справочника и ввести с точностью до второго знака после запятой.

– «ВРЕМЯ ПРАВОЙ КАЛИБРОВКИ, секунд :» - длительность всех правых калибровок. В данном случае необходимо вводить «50».

– «ВРЕМЯ ЛЕВОЙ КАЛИБРОВКИ, секунд :» - Ввести «70». Можно вводить и другое время калибровок, но из-за того, что чувствительности ячеек несколько различаются, желательно, чтобы соотношение времен было 5:7, чтобы при последовательных калибровках калориметрический сигнал не уходил из оптимального диапазона.

– «ЛИНЕЙНЫЙ УЧАСТОК БАЗОВОЙ, секунд :» - длительность линейных участков базовой линии до и после растворения. Компьютер использует эту величину, как интервал между последовательными калибровками. В данном случае следует ввести величину «200».

– «ДЛИТЕЛЬНОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ, секунд :» - дополнительное время задержки последующих действий (калибровок или растворов) при вводе растворенного вещества в растворитель. В случае очень медленно растворяющихся веществ можно вводить значение до «600». Более медленные растворения обычно обрабатывать бессмысленно из-за

нестабильности базовой линии калориметра на таком длинном интервале времени. При определении энтальпии растворения дифенила в четыреххлористом углероде следует ввести «10». Это последний вопрос, который задает программа, и после нажатия клавиши <ENTER> она полностью возьмет на себя процесс управления калориметром.

16. Программа самостоятельно выполняет последовательно правые и левые калибровки. Рассчитываемые при этом калибровочные коэффициенты по мере готовности выводятся на экран. При этом оператору доступны следующие варианты воздействия на ход программы с клавиатуры компьютера:

- нажатие клавиши <ESC> - прекращение активного этапа программы, то есть прекращение выполнения калибровок, запоминание всех результатов и калориметрической кривой во временном файле и переход к этапу расчета тепловых эффектов с визуальным контролем точек отрыва на калориметрической кривой.
- нажатие клавиши <F3> - прекращение калибровок с потерей всех данных, загрузка результатов предыдущего эксперимента из временного файла и переход к этапу расчета.
- нажатие клавиши <F5> - доведение до конца предыдущего начатого действия (калибровки или растворения) и переход в режим ожидания ввода оператором растворенного вещества в растворитель в левой ячейке.
- нажатие клавиши <F6> - запрос на выполнение ввода оператором растворенного вещества в растворитель в правой ячейке.

17. Необходимо дождаться, пока на экране не появятся результаты (то есть калибровочные коэффициенты) калибровок для двух правых и одной левой ячеек и нажать клавишу <F5>. При этом программа продолжит выполнение уже начатой второй калибровки в левой ячейке, о чем она сообщит оператору появлением соответствующей надписи в появившемся окне на экране.

18. Через некоторое время (по завершению калибровки) на экране появится надпись: «НАЖМИТЕ <ПРОБЕЛ>, ЗАТЕМ ВВЕДИТЕ ЛЕВУЮ НАВЕСКУ!». После этого необходимо нажать <ПРОБЕЛ> на клавиатуре компьютера, затем снять фиксатор со штока левого

устройства ввода и опусканием штока, а затем вращением против часовой стрелки прорезать сначала верхнюю, а потом нижнюю тефлоновые пленки в левом контейнере с растворяемым веществом. Шток вернуть в исходное положение и вновь надеть на него фиксатор.

- 19.Нажатием клавиши <F6> уведомите компьютер о своем желании ввести растворяемое вещество в растворитель в правой ячейке.
- 20.Когда компьютер закончит обработку растворения в левой ячейке и сообщит: «НАЖМИТЕ <ПРОБЕЛ>, ЗАТЕМ ВВЕДИТЕ ПРАВУЮ НАВЕСКУ!» - повторите пункт 18 в отношении правого устройства ввода.
- 21.После этого компьютер произведет обработку растворения в правой ячейке и затем продолжит калибровки. Дождитесь, пока на экране не появятся результаты еще двух правых и двух левых калибровок, и нажмите клавишу <ESC>.
- 22.Компьютер прекратит калибровки, и выдаст на экран таблицу, содержащую всю информацию о проделанных калибровках и растворениях. Игнорируя эту таблицу, можно нажать клавишу <ENTER>. Компьютер перейдет в графический режим, где он совместно с оператором вновь пересчитает все калибровки и эффекты растворения. Задача оператора при этом корректно указать на графиках всех последовательно появляющихся калибровок четыре точки:

- начала линейного участка «до процесса растворения»
- первую точку отрыва, то есть точку начала процесса выделения (поглощения) теплоты исследуемого процесса: точка **b** на рис. 2.9
- вторую точку отрыва: точка **e** на рис. 2.9
- конец линейного участка после процесса растворения.

Первая и четвертая точки могут быть выбраны произвольно, лишь бы они находились на прямолинейном участке базовой. Вторая и третья точки **b** и **e** должны быть указаны максимально точно. Однако, если есть сомнения в выборе положения точек отрыва, то следует предпочесть некоторое их смещение в сторону соответствующих линейных участков. Вследствие особенностей алгоритма расчета теплового эффекта некоторое расширение интервала на

калориметрической кривой, обозначенного как интервал процесса растворения, по сравнению с реальным приведет к существенно меньшим ошибкам, чем его сужение.

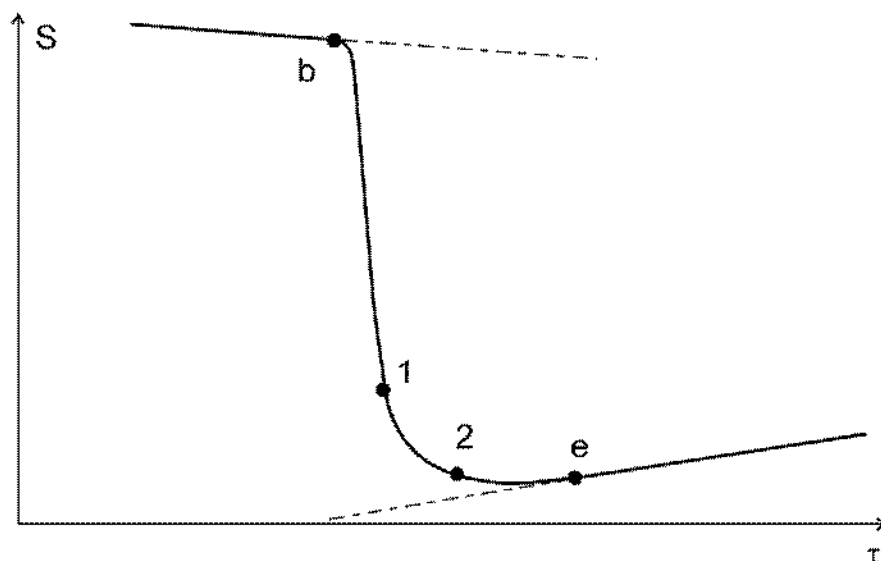


Рис. 2.9. Разметка калориметрической кривой для расчета теплового эффекта. Точки 1 и 2 используются при «ручной» обработке.

Для того, чтобы на появившемся графике с кривой калибровки (растворения) появился маркер для указания первой точки, следует нажать <ПРОБЕЛ>. Маркер появляется в виде вертикальной черты на графике и перемещается клавишами: <СТРЕЛКА ВЛЕВО>, <СТРЕЛКА ВПРАВО>. В режиме выбора положения маркера клавиша <ПРОБЕЛ> уменьшает шаг движения маркера при одиночном нажатии на клавишу стрелки. Когда маркер окажется в желаемом положении, следует нажать клавишу <ENTER>. После этого появится маркер для следующей точки, а если это последняя точка, то будет произведен расчет калибровочного коэффициента (или высоты растворения). После завершения расчета программа покажет значения всех коэффициентов растворения для левой (правой) ячейки. В этот момент можно исключить из расчета явно выпадающие значения. После указания точек на калориметрических кривых обоих эффектов растворения программа рассчитает и покажет на экране полученные величины энтальпии растворения (в кДж/моль). Данные могут быть переписаны в журнал.

- 23.Извлеките из крышек калориметрических ячеек устройства ввода.
Замените контейнеры I и III на контейнеры II и IV.
- 24.Повторите пункты 14-22 настоящего перечня для воспроизведения измерений энтальпии растворения.
- 25.В результате мы получили четыре значения энтальпии растворения. Рассчитайте среднее значение этой величины. В качестве доверительного интервала рассчитывается среднее отклонение (по модулю) от среднего значения.
- 26.Запишите результаты в рабочий журнал. Запись в рабочем журнале должна содержать следующую информацию:
- Дата
 - Растворяемое вещество / Растворитель
 - Мольная масса растворяемого вещества
 - Метка левого (правого) контейнера
 - Вес пустого левого (правого) контейнера
 - Вес левого (правого) контейнера с навеской
 - Тепловой эффект
 - После окончания всех измерений – результирующее (среднее) значение энтальпии растворения и доверительный интервал.
- Калориметрическая программа ведет свой «журнал». Он находится в текстовом файле «CALORIM.JRN»
- 27.Извлеките из калориметра контейнеры. Все контейнеры по очереди следует развинтить, удалить пинцетом остатки тефлоновой пленки, промыть в стаканчике с ацетоном, неплотно свинтить все три части контейнера вместе и поставить на просушку. Внимание! Нельзя путать отдельные части разных контейнеров. Например, нельзя менять основания или средние части у разных контейнеров. Это может привести к негерметичности контейнеров.
- 28.Выключите двигатель мешалок, выключите калориметрический блок. Отсоедините мешалки. По-очереди снимите крышки ячеек, промойте их и установите для просушки в специальные подставки. Извлеките сосуды Дьюара, вылейте из них растворитель и промойте ацетоном.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальная сканирующая калориметрия – метод, используемый для определения вариаций термических потоков, испускаемых или получаемых образцом, который подвергается температурному воздействию в контролируемой атмосфере. При нагревании или охлаждении, любое изменение, имеющее место в материале, сопровождается обменом тепла: ДСК позволяет определить температуру этого изменения и определить количество тепла.

Принцип работы дифференциального сканирующего калориметра.

Навеску исследуемого образца помещают внутрь алюминиевой ячейки. Ячейку с образцом и ячейку сравнения (без образца) устанавливают внутрь калориметрического блока – печь с батареей термопар. Управление печью осуществляется с помощью программатора температур, и в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной. Обычно ячейки нагревают с линейной скоростью (например 5 К/мин). Очевидно, что при этом температура ячейки будет всегда ниже (при охлаждении - наоборот) температуры печи. Разница в температурах ячейки и нагревательного элемента является причиной возникновения теплового потока (перенос энергии в виде тепла от источника тепла – печь, к теплоприемнику – ячейка).

$$Q = \frac{S}{l} \lambda(T) (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}})$$

где Q – тепловой поток, S – площадь сечения теплового потока, l – длина пути теплового потока, $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности. $\Delta T = T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}$, где $T_{\text{нагр}}$ и $T_{\text{изм}}$ – температуры нагревателя и измеряемого образца, соответственно. Величина теплового потока регистрируется с помощью батареи термопар. Для симметричной системы, рис. 2.10, площади сечения и длины пути тепловых потоков от нагревателя к ячейке с образцом и к ячейке сравнения будут соответственно равны: $S_{\text{обр}} = S_{\text{сравн}}$ и $l_{\text{обр}} = l_{\text{сравн}}$.

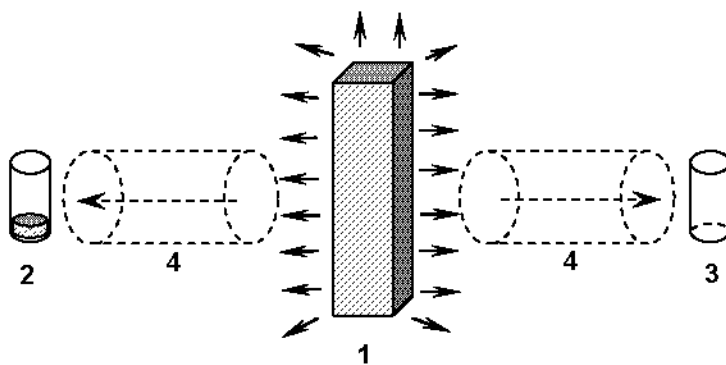


Рис. 2.10. Схематическое изображение работы ДСК.

1 – нагреватель (печь) с температурой $T_{\text{нагр}}$, 2 – ячейка с исследуемым образцом с температурой $T_{\text{обр}}$, 3 – ячейка сравнения с температурой $T_{\text{сравн}}$, 4 – тепловой поток.

В случае равенства теплоемкости вещества (это действительно так, поскольку материал шахты один и тот же) на пути от нагревателя к ячейкам, одинаковым будет и коэффициент теплопроводности $\lambda(T)_{\text{обр}} = \lambda(T)_{\text{сравн}}$. Следовательно, различие в тепловых потоках к ячейке с образцом и к ячейке сравнения будет обусловлено только природой анализируемого вещества:

$$Q_{\text{нагр}} - Q_{\text{обр}} = \frac{S}{l} \lambda(T) (T_{\text{нагр}} - T_{\text{обр}})$$

или

$$\Delta Q = f(T) \Delta T$$

Коэффициент пропорциональности $f(T)$ называется коэффициентом чувствительности. Величина $f(T)$ зависит от температуры в широкой области температур. Вид зависимости $f(T)$ определяют экспериментально.

Зависимость измеренного свойства (мощность теплового потока) от температуры, записанная датчиками калориметра, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую, рис. 2.11.

В результате химических или физических процессов, происходящих в измерительной ячейке с исследуемым веществом при нагревании, тепловой поток изменяется. Это отражается в появлении пиков на термоаналитической кривой, рис. 2.11

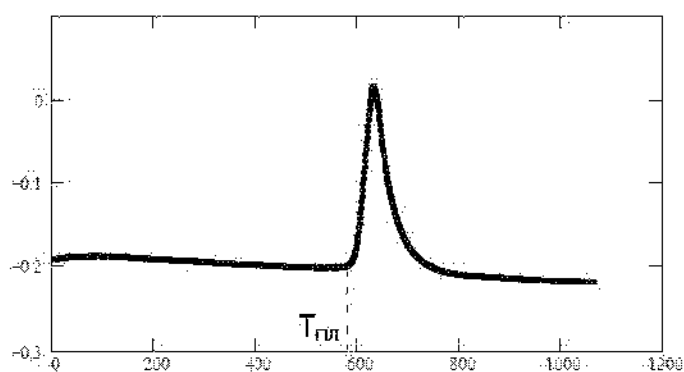


Рис. 2.11. Термоаналитическая кривая (термограмма) ДСК.

Определение температуры и теплоты фазового превращения

Разберем алгоритм определения температуры и энтальпии фазового перехода I рода на примере процесса плавления. Предположим, что исследуемый нами образец плавится при температуре $T_{пл}$, при этом процесс плавления сопровождается теплопоглощением, с энтальпией плавления $\Delta H_{пл}$. При линейном изменении температуры T со скоростью x градусов в минуту через t минут ($T_{пл} = T_{нач} + x \cdot t$) начнется плавление образца, которое будет происходить в течение определенного периода времени. Этот процесс можно будет зафиксировать в виде пика на графике зависимости сигнала ДСК от времени нагрева в диапазоне температуры от t_1 до t_2 . Площадь пика, заключенная между наблюдаемой кривой $\Delta Q(t)$ и кривой, которая была получена в отсутствии фазового превращения (так называемая базовая линия), пропорциональна теплоте фазового превращения:

$$\Delta H_{пл} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta Q dt$$

Это соотношение можно использовать, если коэффициент чувствительности принять постоянным в небольшой области температур. Определение коэффициента чувствительности производят в ходе предварительного эксперимента с известными сертифицированными веществами (например, корунд или нафталин) в тех же условиях, что и опыт с исследуемым веществом.

Температуру плавления исследуемого образца можно определить как первую точку отрыва кривой $\Delta Q(t)$ от базовой линии.

Порядок работы с дифференциальным сканирующим калориметром DSC-111 SETARAM

Общий вид управляющей части DSC-111 представлен на рис. 2.12.

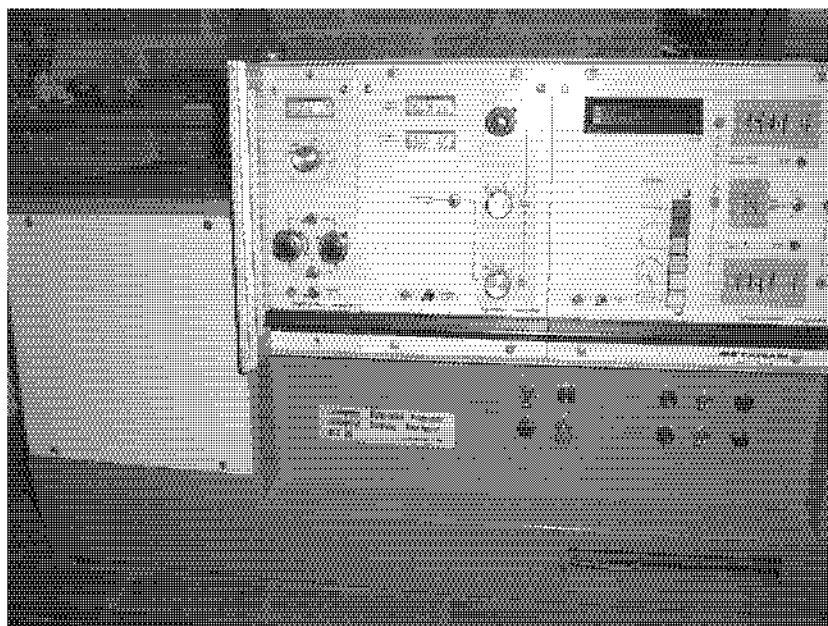
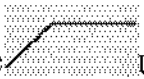
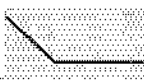


Рис. 2.12. Блок управления DSC-111 SETARAM.

1. Откройте кран для подачи воды (охлаждение нагревательной части).
2. Переведите переключатель *ALIMENTATION GENERALE* в нижней части прибора в положение *marche*.
3. Нажмите кнопку *rearmement* для включения прибора, при этом должен загореться индикатор, находящийся непосредственно над кнопкой. В случае недостаточного напора воды в охлаждающей системе прибор не включится.
4. Переведите в положение *marche* тумблеры в средней части прибора в секциях *amplifier*, *controller*, *programmer*.
5. В секции *programmer* установите верхний *UPPER LEVEL* и нижний *LOWER LEVEL* пределы температуры. Скорость сканирования устанавливается переключателем *scanning rate*.
6. Включите компьютер и запустить программу отображения сигналов ДСК (см. Раздел «*Описание программы DSC111*»)

7. Перед началом работы, в случае длительного перерыва, необходимо прокалить шахту калориметра для удаления возможного конденсата. Для этого проделать пункты 1-5 (установить верхний предел температуры равным 200 °С, скорость нагрева 5 К/мин) и запустить нагрев клавишей *PROGRAM*, обозначенной символом .
8. После выхода температуры на заданную (горит зеленый индикатор, расположенный около переключателя *UPPER LEVEL*), включите охлаждение – клавиша .
9. Установите пустую ячейку в нижнюю шахту калориметра. Следите за тем, чтобы ячейка располагалась точно по центру шахты. Общий вид измерительной части DSC-111 SETARAM показан на рис. 2.13. **Дождитесь уравнивания тепловых потоков в измерительной части калориметра (см. Раздел «Описание программы DSC111»).** Определите вид зависимости теплоемкости ячейки от температуры. Для этого установите тот диапазон температуры, в котором предполагается дальнейшее измерение своего образца, включите нагрев и запишите термоаналитическую кривую.

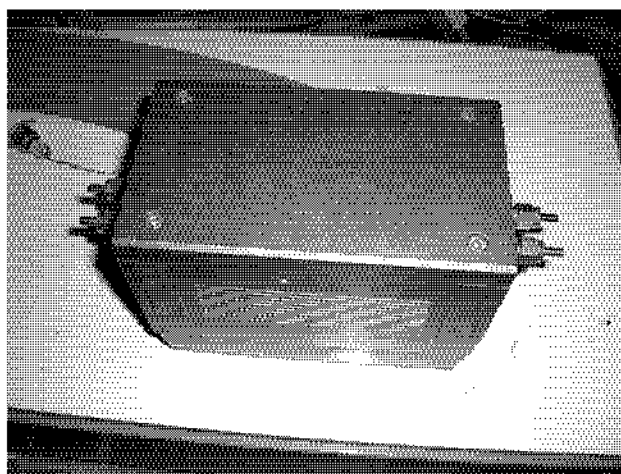


Рис. 2.13. Измерительная часть DSC-111 SETARAM.

10. Аналогично определите зависимость теплоемкости ячейки со стандартным веществом (корунд, $m=100$ мг) от температуры в необходимом интервале температур.

ВНИМАНИЕ! Во время сканирования запрещается переключать *UPPER LEVEL* и *LOWER LEVEL*. Следите за тем, чтобы во время сканирования измерительная часть калориметра не подвергалась механическому воздействию.

11. По разности эффекта ячейки с корундом и пустой ячейки определите зависимость теплоемкости корунда от температуры. Используя табличные значения зависимости теплоемкости корунда от температуры, определите коэффициент чувствительности (Раздел «*Определение коэффициента чувствительности*»).
12. После определения коэффициента чувствительности охладите измерительную часть калориметра до температуры на 20-40°C меньшей, чем температура начала предполагаемого фазового перехода.
13. Возьмите навеску образца (массу указывает преподаватель). Установите ячейку в шахту калориметра. Установите необходимую чувствительность прибора в секции *amplifier*.
14. Дождитесь уравнивания тепловых потоков в измерительной части калориметра: – стрелка *balance* стоит на нуле. Включите нагрев.

Описание программы DSC111

Данная программа работает в среде DOS. После запуска компьютера и загрузки **Norton Commander**, запустить программу обработки сигналов калориметра из директории 'C:\DSC111\' файл **dsc111.exe**.

В окне программы в верхнем левом углу отображается информация о текущих значениях времени измерения (секунды), высоты кривой (в милливольтках) и температуры ячейки (градусы Цельсия). Изменение области отображения сигнала производится с помощью кнопок **min.X** и **min.Y** (минимальные значения абсциссы и ординаты); **max.X** и **max.Y** (максимальные значения абсциссы и ординаты). Шаг координатной оси устанавливается с помощью кнопок **Stp.X** и **Stp.Y**.

После уравнивания тепловых потоков – разность потенциалов на термopарах (значение по ординате) близка к нулю, включить запись клавишей **Start**. По окончании нагрева нажать клавишу **Stop**, присвоить файлу необходимое имя и сохранить его (нажать клавишу **Enter** на клавиатуре). Информация будет записана в текстовый файл: первая колонка – время, вторая колонка – высота кривой, третья колонка – значение температуры в градусах Цельсия, четвертая колонка – значение температуры в милливольтках.

Для удаления отображаемой на экране монитора информации используйте кнопку **Clear**.

Обработка полученной информации может быть произведена в программе Excel (см. следующий раздел).

Определение коэффициента чувствительности

1. Необходимо измерить зависимость теплоемкости от температуры для пустой ячейки, для ячейки со стандартным веществом и ячейки с исследуемым образцом.
2. Перенесите с помощью дискеты три файла с результатами измерений на компьютер с установленным программным пакетом MS Office.
3. Определите коэффициент чувствительности, используя программу Microsoft Excel.
4. Используя коэффициент чувствительности, определите зависимость теплоемкости от температуры вашего образца.
5. Определить величину теплового эффекта фазового перехода для исследуемого образца.

РАБОТА №2.3.

Определение энтальпии плавления нафталина

Определите коэффициент чувствительности. Возьмите навеску нафталина массой 2-5 мг и поместите ее в измерительную ячейку. Установите ячейку с образцом и ячейку сравнения в керамические шахты калориметрического блока. Закройте отверстия колпачками. Установите область сканирования от 60-70°C до 90°C и скорость нагрева 1-2 градуса в минуту. Чувствительность установите на 250 мкВ. Включите сканирование на приборе и режим записи на компьютере. После достижения температуры 90°C запишите данные в файл. Определите площадь пика на термоаналитической кривой. Используя калибровку по корунду, рассчитайте энтальпию плавления нафталина. Полученные значения сравните со справочными данными.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Курс физической химии/Под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1969. Т.1.
2. Эткинс П. Физическая химия. М., Мир. 1980. Т.1.
3. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия Теория и практика. М.: Химия, 1989.

4. Кальве Э. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Издательство ИЛ. 1963.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
6. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Часть 1, 2. М., Изд-во МГУ, 1964, 1966.

III. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Термогравиметрия

Термогравиметрическое изучение, наряду с калориметрическим исследованием, представляет собой эффективный метод решения множества научных и практических задач. В ее основе лежит измерение убыли массы образца при сканировании температуры. При этом регистрируют интегральные и дифференциальные кривые потери массы образца как функции от температуры, рис. 3.1.

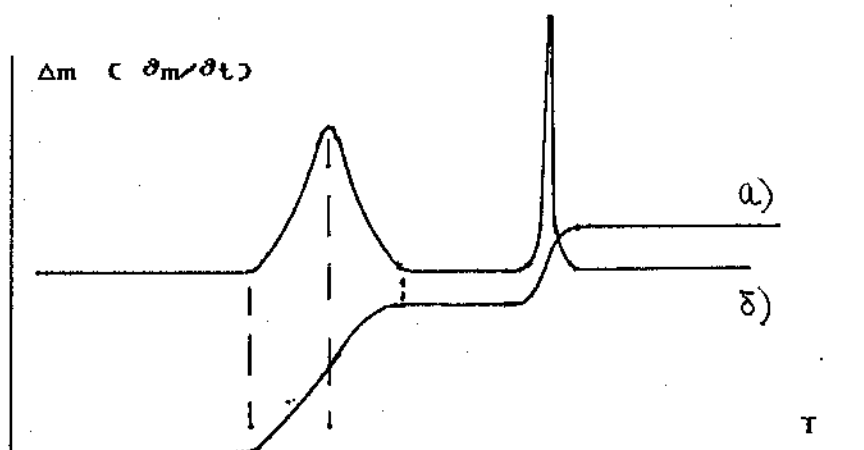


Рис. 3.1. Термогравиметрические кривые: а) интегральная зависимость $\Delta m = f(T)$; б) дифференциальная зависимость $\partial m / \partial t = f(T)$.

Если процесс изменения массы идет поэтапно, с помощью интегральной кривой можно наблюдать соответствующие «ступени». Дифференциальная кривая, отражающая зависимость скорости изменения массы от времени, позволяет четче идентифицировать наличие перегибов.

Термогравиметрическое изучение позволяет выявить области термической стабильности химических соединений, различных комплексов и материалов или, наоборот, является источником сведений о температурах, при достижении которых начинаются процессы деструкции, окисления и испарения.

Исходя из анализа термогравиметрических кривых, иногда удается изучить термокинетику процессов, приводящих к потере массы, поскольку дифференциальная кривая — это зависимость скорости процесса от

температуры, а интегральная – непосредственно отражает влияние температуры на степень конверсии.

РАБОТА №3.1.

Настоящая работа выполняется на микротермоанализаторе MGDTD-17S.

Общий вид прибора представлен на рис. 3.2.

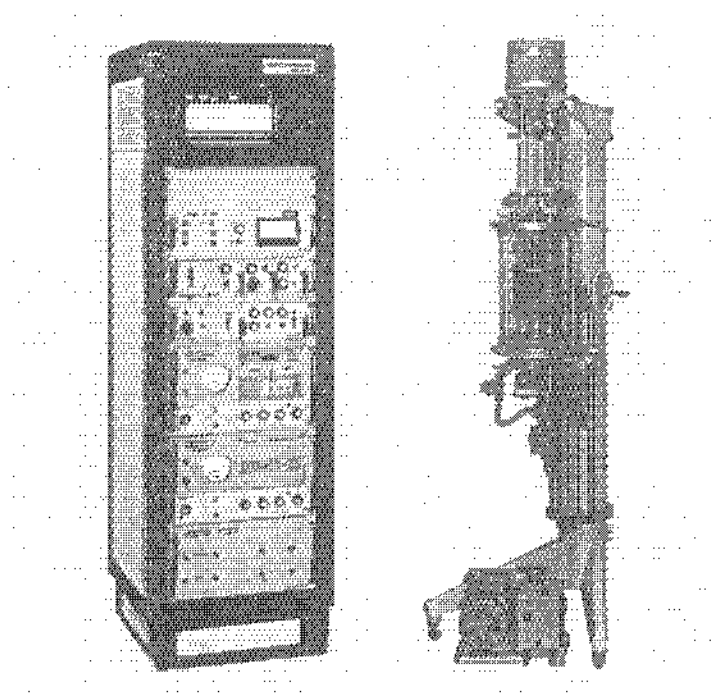


Рис. 3.2. Общий вид микротермоанализатора MGDTD-17S фирмы “SETARAM”

Эксперимент включает в себя следующие стадии:

- 1) Подготовка прибора к работе, определение базовой линии, взятие навески.
- 2) Проведение эксперимента. Снятие термограммы разложения медного купороса (дегидратации целлюлозы, белка).
- 3) Обработка термогравиметрической кривой (типичная кривая представлена на рис. 3.1). Определение температурных интервалов, соответствующих стабильному состоянию вещества и различным стадиям его разложения. Определение изменений в массе образца в ходе его разложения при нагревании.

Пьезоэлектрические сенсоры типа кварцевых микровесов (QCM)

Принцип работы кварцевых микровесов.

Основным элементом применяемого в настоящей лабораторной работе массочувствительного сенсора является пьезоэлектрический резонатор, рис. 3.3. Он представляет собой практически круглую кварцевую пластинку ($d = 13,6$ мм). С двух сторон на ее поверхности находятся электроды, выполненные из инертного металла (хром), покрытые сверху тонким слоем золота.

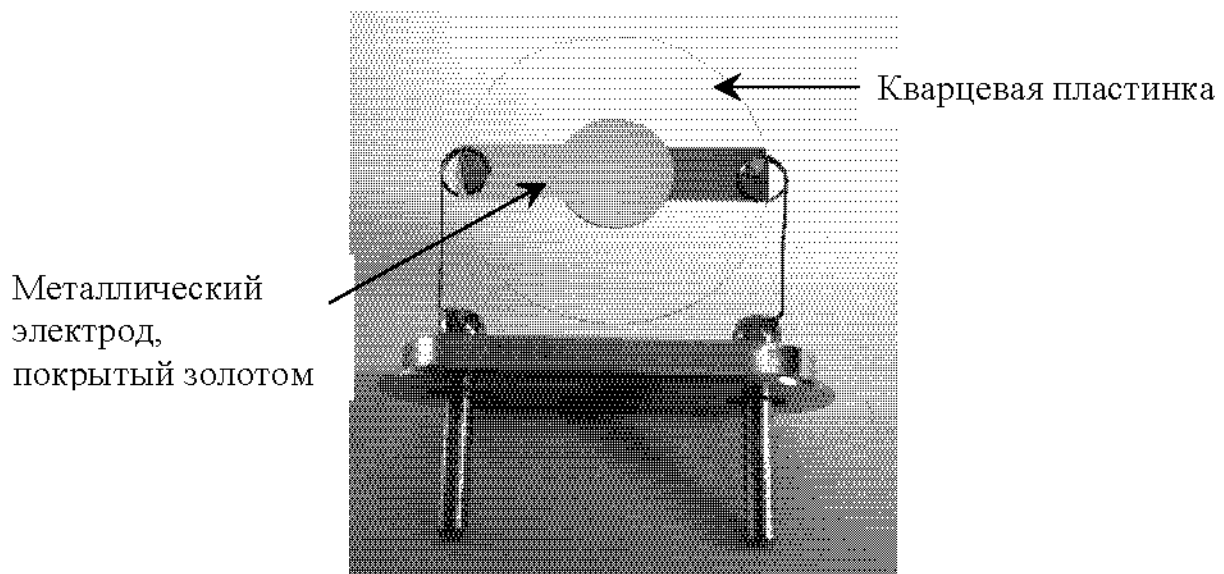


Рис. 3.3. Пьезоэлектрический кварцевый резонатор

При наложении разности потенциалов на электроды генератора, кварцевая пластинка попадает под воздействие электрического поля. В результате этого в ней возникает обратный пьезоэлектрический эффект, заключающийся в механической деформации самой пластинки: происходит смещение поверхностей пластинки друг относительно друга (деформация сдвига).

Частота колебаний кварцевого резонатора связана с массой нанесенного на его поверхность покрытия. Эту зависимость описывает уравнение Зауэрбрея (Sauerbrey):

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu \cdot \rho_q}} \Delta m$$

здесь Δf – изменение частоты колебания пьезоэлектрического резонатора (Гц), f_0 – его собственная частота колебаний, A – площадь поверхности электродов, ρ_q – плотность кварца (2.65 г/см^3), μ – модуль сдвига кварца ($2.95 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$) и Δm – изменение массы резонатора при нанесении покрытия или при связывании субстрата. Радиус электрода резонаторов применяемых в настоящем практикуме составляет $\sim 0.2553 \text{ см}$, собственная частота колебаний – $f_0 = 10 \text{ МГц}$. Если рецептор нанесен на центр золотых электродов, то для кварцевых резонаторов с частотой $f_0 = 10 \text{ МГц}$ выполняется соотношение $\Delta f / \Delta m \approx 1 \text{ Гц/нг}$.

Уравнение Зауэрбрея корректно описывает зависимость изменения частоты резонатора от изменения его массы при нанесении покрытий с толщиной до 150 нм для кристаллических веществ или до 80-100 нм для эластичных полимеров.

Порядок работы с QCM-сенсором.

Первый этап – подготовка к работе измерительной ячейки. Необходимо (1) промыть поверхность кварцевых резонаторов органическим растворителем, (2) высушить резонаторы в токе теплого воздуха, (3) установить их в крышку измерительной части сенсора, рис. 3.4, (4) закрыть этой крышкой стеклянную цилиндрическую ячейку прибора объемом 53 мл, (5) включить блок питания сенсоров, (6) включить жидкостный термостат и компьютер, (7) запустить программу обработки сигналов QCM-сенсоров (*Timer*), (8) определить разность частот рабочего и опорного резонаторов ΔF для каждого рабочего канала.

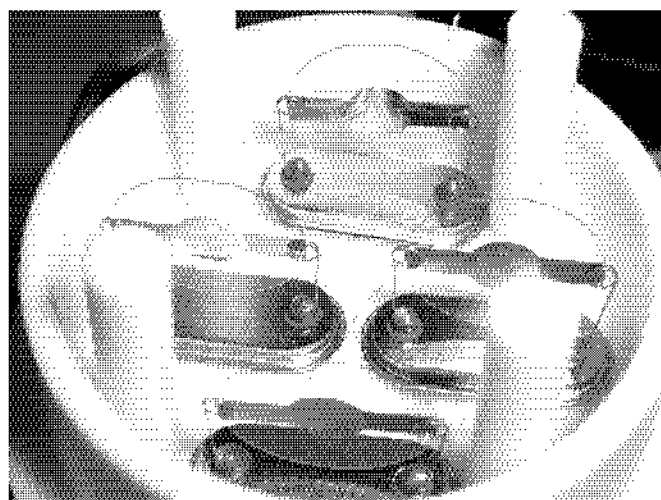


Рис. 3.4. Измерительная часть четырехканального QCM-сенсора.

Величины ΔF отображаются разными цветами в правом верхнем углу окна диаграммы на мониторе компьютера.

Второй этап работы заключается в нанесении слоя рецептора на поверхность кварцевого резонатора. Рецептор наносится с помощью микрошприца в виде разбавленного раствора в летучем растворителе на центральную часть золотых электродов. При этом игла микрошприца не должна касаться поверхности электрода. Концентрацию раствора и его объем рассчитывают так, чтобы убыль Δf частоты резонатора составляла примерно по 1000 Гц на покрытие, нанесенное на один электрод, после сушки в токе теплого воздуха до постоянной частоты. Объем раствора обычно составляет 1 мкл, но может быть больше для малорастворимых веществ. Фотография пьезоэлектрического резонатора с покрытием представлена на рис. 3.5.

Затем определяют величину Δf для каждого резонатора, соответствующую массе нанесенного рецептора, по разности величин ΔF , измеренных до и после приготовления покрытия.

Третий этап состоит в изучении связывания парообразного органического вещества слоем рецептора, определение стехиометрии комплекса субстрат-рецептор (гость-хозяин) при единичной активности субстрата, или определении отклика сенсора при заданной концентрации паров субстрата.

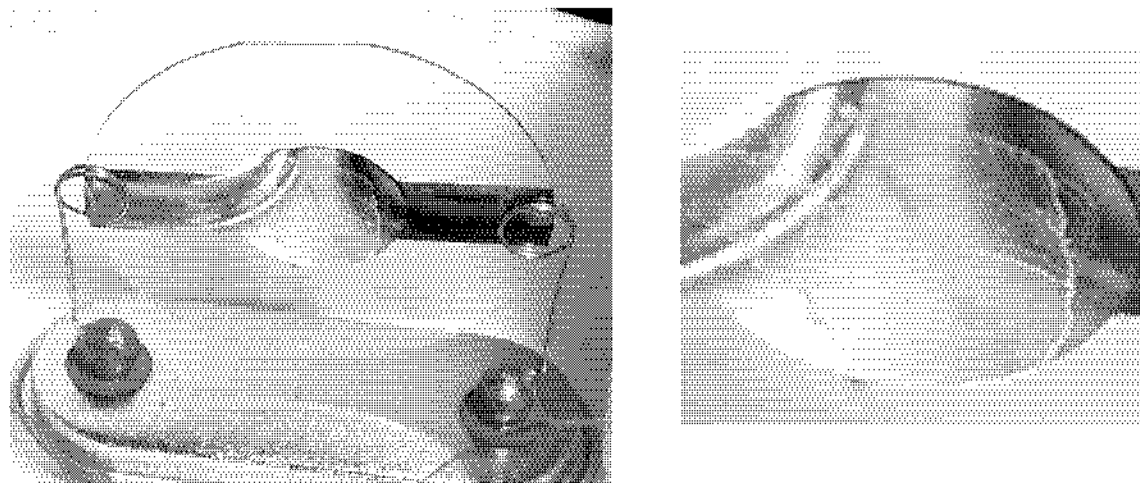


Рис. 3.5. Слева: пьезоэлектрический резонатор, справа: увеличенное изображение поверхности золотого электрода, с нанесенной на поверхность пленкой каликсарена.

С этой целью устанавливают крышку (2) с резонаторами (3), на которые нанесены слои рецепторов, в пустую стеклянную ячейку прибора, рис. 3.6, включают его, как описано выше, и ждут установки равновесия при заданной температуре.

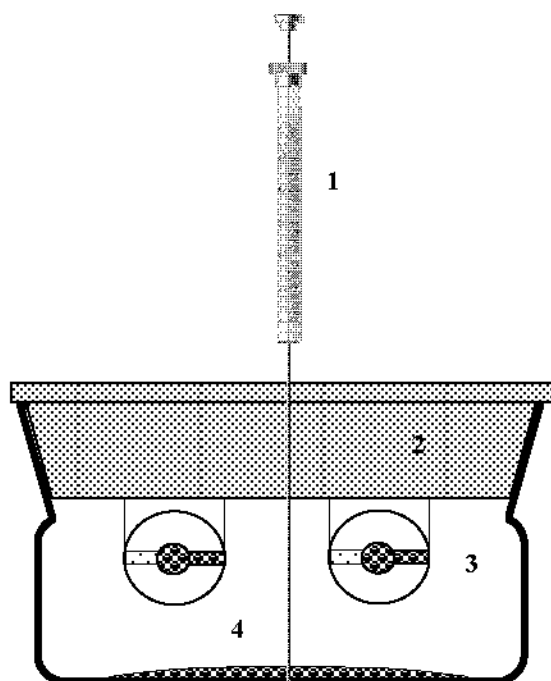


Рис. 3.6. Схематическое изображение ячейки массочувствительного сенсора.

Для того чтобы можно было наблюдать этот процесс, а также процесс связывания субстрата рецептором в графическом виде, пользуются средствами программы *Timer*, описанными ниже. Задайте подходящие параметры графического отображения зависимости частоты резонаторов от времени.

После достижения равновесия установите в нуль базовую линию каждого из рабочих сенсоров и переведите программу *Timer* в режим записи результатов измерений. Примерно через 30 сек введите жидкий гость (4) или исследуемый раствор на дно стеклянной ячейки прибора с помощью микрошприца (1), рис. 3.6. Количество жидкого гостя, необходимого для создания в ячейке его насыщенного пара, рассчитывают на основе данных о парциальном давлении насыщенного пара гостя при температуре эксперимента и объеме ячейки.

Когда заданное время измерения истечет, программа автоматически удалит с экрана график с полученной зависимостью частоты резонаторов от времени, запишет его в файл и продолжит отображать текущую частоту

в цифровом и графическом виде в режиме монитора – без последующей записи в файл. Выключите блок питания генераторов тока переменной частоты. Откройте прибор, сняв крышку с резонаторами. Удалите связанный «гость» продувкой теплым воздухом (40°C).

В отдельных случаях для более полного удаления связанного «гостя» необходимо выдержать резонаторы в насыщенном паре этанола в течение 1 минуты и затем высушите их как описано выше.

По окончании эксперимента результаты измерений можно импортировать в MS Excel и обработать. По отношению величин убыли частот резонатора, обусловленных массой связанного субстрата и массой рецептора, можно рассчитать чувствительность рецептора к субстрату при заданной активности (относительном давлении) последнего или стехиометрию комплекса, если эксперимент проводился при единичной активности субстрата.

Описание программы *Timer*

Программа *Timer* предназначена для отображения на экране компьютера и записи сигналов рабочих сенсоров в текстовый файл в виде таблицы с зависимостью разности частот рабочих и опорного резонаторов Δf (Гц) от времени в секундах.

Данная программа работает в среде DOS. После запуска компьютера кратковременно нажмите несколько раз клавишу F8 для выхода в режим особых способов загрузки компьютера. В этом списке выберите вариант Command Prompt Only. Когда на экране появится надпись «C:\>_», наберите с помощью клавиатуры команду `vc\vc` для запуска программы Volkov Commander. Затем, используя клавиатуру, войдите в директорию TIMER. Запустите программу `mouse.com` (драйвер манипулятора «мышь»). Далее, используя «мышь», запустите программу `tmr.exe`.

В окне программы с правой стороны находится панель для выбора параметров отображения на экране монитора сигналов сенсоров. С помощью программных кнопок **RES0**, **RES1**, **RES2**, **RES3** можно установить в нуль базовую линию соответствующего сенсорного канала. Изменение диапазона отображения сигнала производится с помощью кнопок **min.X** и **min.Y** (минимальные значения абсциссы и ординаты);

max.X и **max.Y** (максимальные значения абсциссы и ординаты). Шаг координатной оси устанавливается с помощью кнопок **Stp.X** и **Stp.Y**. Частота опроса сенсоров программой устанавливается в поле **F, Hz**. По умолчанию здесь стоит значение 1 Гц.

Для записи в файл результатов измерения необходимо указать имя файла в окне **Save data:** и нажать на кнопку **Mon.** (Monitor). При этом надпись **Mon.** заменится на надпись **Rec.** Выводимая на экран информация будет записана в файл с указанным названием в директории **Timer** по истечении времени, заданном параметром **max.X**. Имя файла должно содержать только латинские буквы и цифры общим числом не более восьми. Если во время эксперимента останется активной надпись **Mon.**, то результаты измерения будут отображены только на экране монитора, без сохранения в файл. Если имя файла не изменено при повторном эксперименте, то программа будет записывать результаты каждый раз в новый файл с измененным расширением имени до перезагрузки компьютера.

Для удаления графика зависимости частоты резонаторов от времени с экрана монитора нажмите кнопку **Clear**.

РАБОТА № 3.2

Приготовьте тонкий слой каликсарена на поверхности пьезоэлектрического резонатора и рассчитайте его массу, исходя из концентрации, объема нанесенного раствора. Полученное значение массы слоя каликсарена сравните с теоретическим значением, вычисленным на основе уравнения Зауэрбрея. Рассчитайте среднюю толщину покрытия, считая, что пленка равномерно покрывает поверхность электрода.

РАБОТА № 3.3

Определите стехиометрию клатратов каликсарена, нанесенного на резонаторы QCM-сенсора, с 3 различными парообразными органическими соединениями («гостями»). Повторите измерения по 3 раза для каждого «гостя». Рассчитайте среднее значение стехиометрии.

IV ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Газовая хроматография

Основные понятия и определения

Хроматография – экспериментальный метод, использующий множественные равновесия распределения растворенного вещества, или сорбата, между **неподвижной** и **подвижной фазами**, имеющими общую границу (поверхность) раздела. Газовая хроматография – хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ, или **газ-носитель**, а неподвижной – жидкость или твердая фаза. В связи с этим газовую хроматографию иногда делят на газо-жидкостную и газо-адсорбционную.

Газовая хроматография применяется для разделения смесей летучих веществ, определения их концентрации, а также для определения различных физико-химических параметров, характеризующих процесс распределения компонентов между двумя фазами: коэффициента распределения, предельных коэффициентов активности, тепловых эффектов сольватации, парообразования и адсорбции, а также удельной поверхности адсорбента.

Основными элементами газового хроматографа, рис. 4.1, являются **хроматографическая колонка**, источник газ-носителя, устройство ввода анализируемого образца в хроматографическую колонку (для жидких проб - **испаритель**), **детектор**, **термостат** для хроматографической колонки, микропроцессорный контроллер управления температурными режимами и расхода газов, а также программа записи и обработки зависимости сигнала детектора от времени (**хроматограммы**).

Хроматографическая колонка газового хроматографа обычно представляет собой (1) стеклянную или металлическую трубку, заполненную **твердым носителем**, на поверхность которого нанесена неподвижная жидкая фаза (**насадочная колонка**, рис. 4.2), или (2) кварцевую, стеклянную или металлическую капиллярную трубку, на внутреннюю поверхность которого нанесена неподвижная жидкая фаза (**капиллярная колонка**, рис. 4.3).

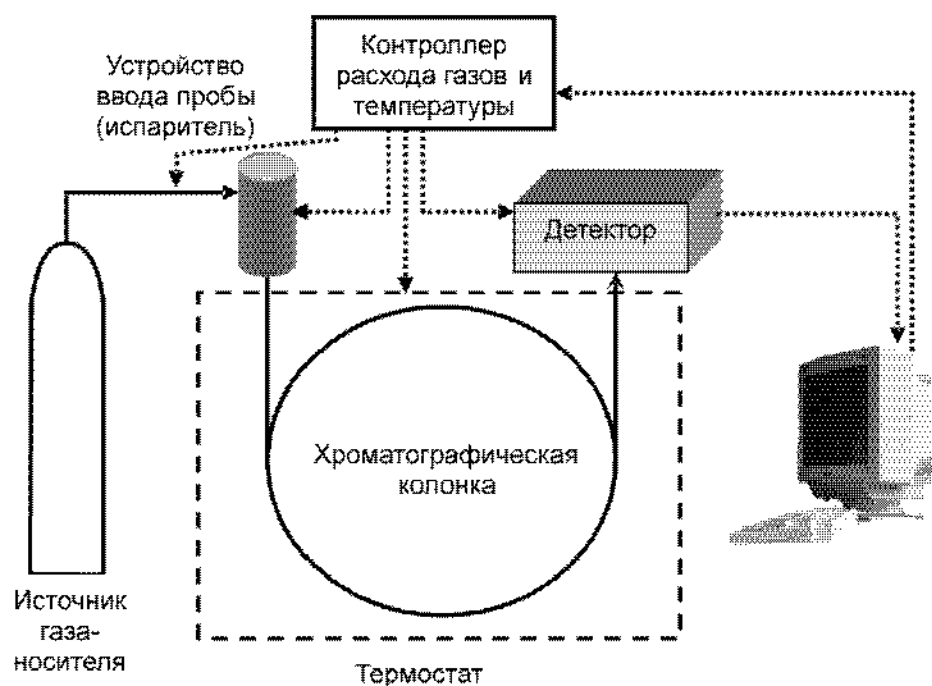


Рис. 4.1. Схема газового хроматографа.

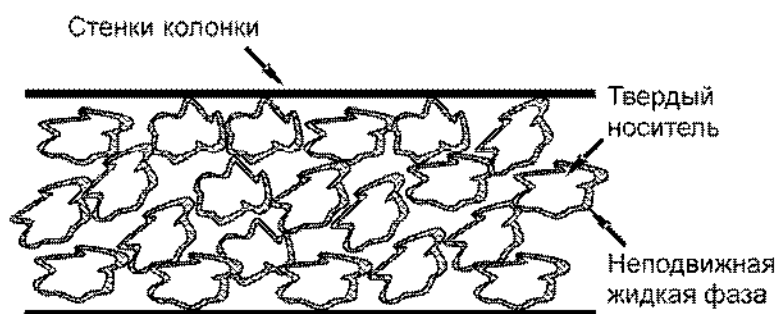


Рис. 4.2. Насадочная колонка для газовой (газо-жидкостной) хроматографии.

Газ-носитель, обычно гелий или азот, подается из баллона с давлением до 150 атм на вход в хроматограф через баллонный редуктор,

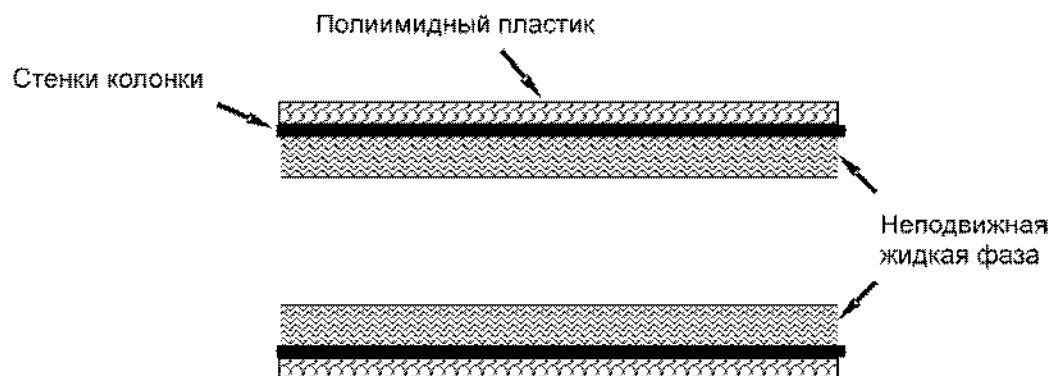


Рис. 4.3. Кварцевая капиллярная хроматографическая колонка.

понижающий давление до уровня менее 5-7 атм. В хроматографе имеется система пневмоавтоматики, регулирующая расход газа-носителя на входе в хроматографическую колонку и испаритель под управлением встроенного микропроцессорного контроллера и программы на компьютере.

Испаритель доступен через отверстие в верхней крышке хроматографа. Конструкция испарителя для капиллярных колонок изображена на рис. 4.4. Он представляет собой цилиндрическую камеру, нагреваемую до заданной с компьютера и/или контроллера температуры, соединенную с колонкой, линиями подачи газа-носителя, сброса пробы **делителя потока**, и сброса газа с мембраны. Делитель потока обеспечивает достаточную скорость газа носителя в испарителе, чтобы предотвратить размывание пробы, и одновременно отсутствие перегрузки колонки анализируемой пробой. Стекловата в камере испарения служит для предотвращения образования аэрозоля из капелек малолетучих веществ пробы и равномерного ее испарения. Жидкая проба вводится в испаритель через мембрану с помощью микрошприца. Испаритель для насадочной колонки отличается от изображенного на рис. 4.4 тем, что в нем нет сброса пробы делителя потока и сброса с мембраны.

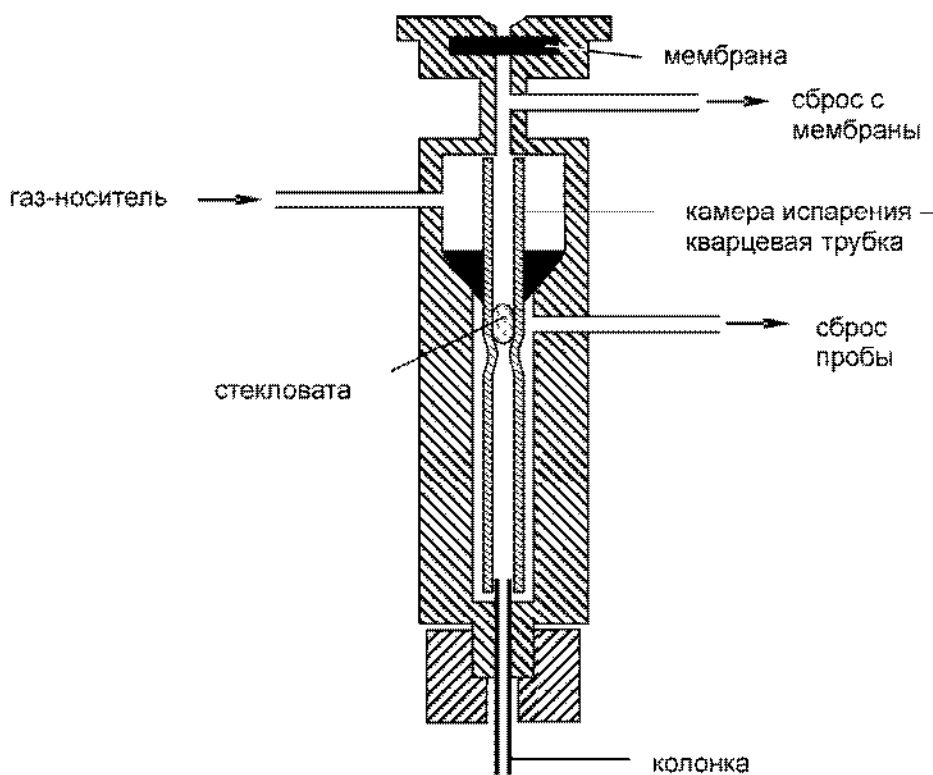


Рис. 4.4. Испаритель для капиллярной колонки.

В газовых хроматографах применяют различные типы детекторов: детектор по теплопроводности (катарометр), пламенно-ионизационный детектор, электронозахватный детектор, пламенно-фотометрический, фото-ионизационный детекторы. Чаще всего применяется **пламенно-ионизационный детектор**, принцип действия которого основан на измерения тока пиролиза компонентов пробы в пламени водорода, рис. 4.5. Предел обнаружения с помощью этого детектора – 100 пикограмм.

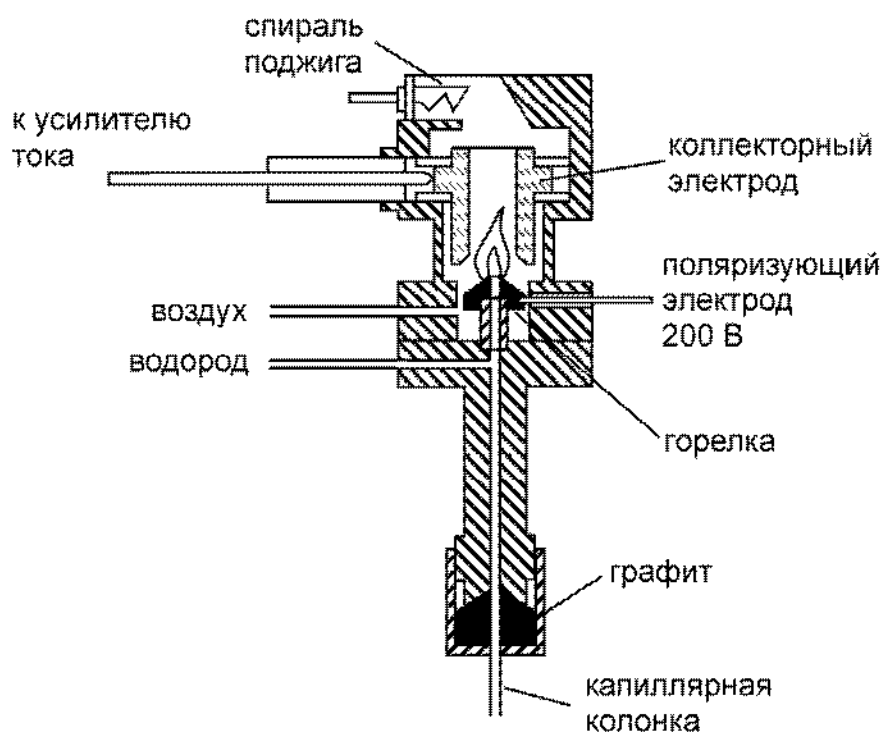


Рис. 4.5. Пламенно-ионизационный детектор.

Непосредственным результатом измерений на газовом хроматографе является хроматограмма, рис. 4.6. На хроматограмме можно выделить точку ввода пробы, относительно которой отсчитывается время, время выхода несорбируемого вещества - мертвое время удерживания (t_A), время выхода анализируемого компонента пробы – время удерживания (t_R), высоту пика этого компонента (h), ширину пика на базовой линии (4σ), величину переднего (F) и заднего (B) фронта пика. Ширина пика на базовой линии связана с уширением пика σ^2 и **высотой эффективной теоретической тарелки**, $H = \sigma^2/L$, где L – длина колонки.

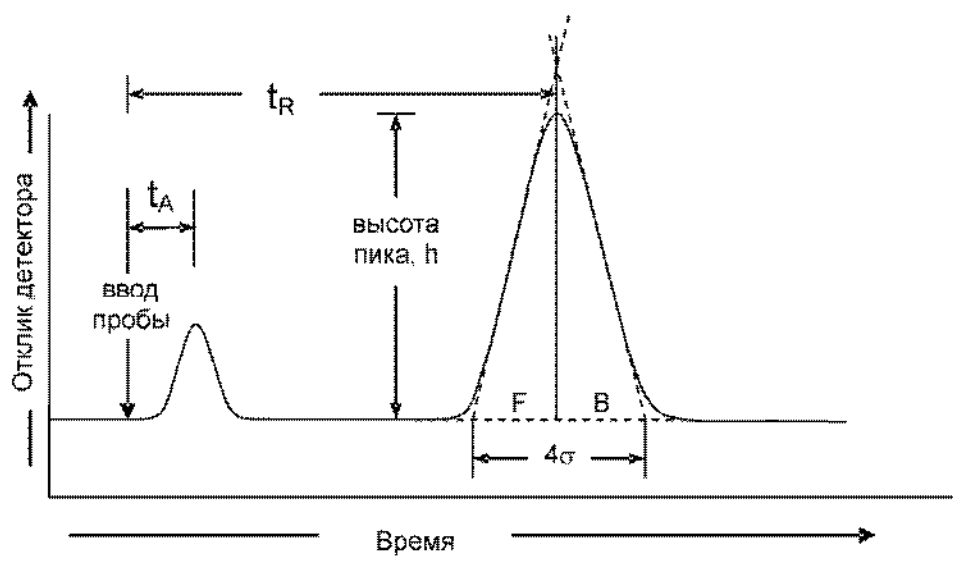


Рис. 4.6. Хроматограмма.

Величина N характеризует эффективность хроматографической колонки – ее разделяющую способность, которая тем выше, чем выше число эффективных теоретических тарелок в колонке. Площадь пика компонента пропорциональна его концентрации в пробе, если эта величина находится в пределах линейного диапазона детектора, а испаритель не меняет состав пробы на входе в капиллярную колонку. Последний эффект полностью отсутствует при вводе пробы в насадочную колонку или при вводе в капиллярную колонку без деления потока газа-носителя (сброса большей части испарившейся пробы в атмосферу).

Время удерживания, t_R , прямо пропорционально объему удерживания, или объему газа-носителя, $V_R = t_R F$, который выходит из хроматографической колонки с момента ввода до момента выхода компонента из колонки, где F – объемная скорость газа носителя на выходе из колонки. Для компонента, не сорбирующегося в неподвижной фазе колонки, объем удерживания равен мертвому объему удерживания $V_A = t_A F$.

Если компонент проходит по колонке, образуя в неподвижной жидкой фазе предельно разбавленный раствор, перемещение компонента по колонке происходит только в паровой фазе, а равновесие неподвижная жидкая фаза – газовая фаза устанавливается мгновенно, то объем удерживания V_R , пересчитанный с учетом фактора сжатия газа носителя в колонке j , пропорционален коэффициенту распределения $K_R = C_L/C_M$

анализируемого компонента между подвижной и неподвижной жидкой фазами колонки и объемам этих фаз V_L и V_M , соответственно:

$$V_R^0 = jV_R = V_M + K_R V_L$$

где $V_R = t_R F$ - объем удерживания, C_L и C_M - концентрации этого компонента в неподвижной жидкой и подвижной фазах колонки. Мертвый объем удерживания V_A связан с объемом мобильной фазы V_M

выражением: $V_M = j V_A$. Фактор сжатия равен: $j = \frac{p_o}{\bar{p}} = \left[\frac{(p_i / p_o)^2 - 1}{(p_i / p_o)^3 - 1} \right]$, где \bar{p} ,

p_i , p_o - среднее давление в колонке, давление на ее входе и на выходе, соответственно.

Очень простым является выражение для исправленного объема удерживания

$$V_N = V_R^0 - V_M = K_R V_L$$

который связан с удельным объемом удерживания при температуре колонки T :

$$V_g^T = \frac{V_N}{w_L} = \frac{K_R}{\rho_L}$$

где w_L и ρ_L – вес и плотность неподвижной жидкой фазы, соответственно. Для коэффициента распределения можно вывести выражение:

$$K_R = \frac{RT}{\gamma_p^\infty p_1^0 \bar{V}_L} = \frac{w_L RT}{\gamma_p^\infty p_1^0 \bar{V}_L MW_L} = \frac{\rho_L RT}{\gamma_p^\infty p_1^0 MW_L}$$

где γ_p^∞ – предельный коэффициент активности анализируемого компонента в неподвижной жидкой фазе, p_1^0 – его давление насыщенного пара, \bar{V}_L и MW_L – мольный объем и мольный вес вещества неподвижной жидкой фазы. Пользуясь этим выражением, при известных величинах γ_p^∞ и p_1^0 и параметров колонки можно предсказать время выхода вещества из колонки.

Характерная хроматограмма, полученная на капиллярном газовом хроматографе для пробы чистого хлороформа, приведена на рис. 4.7.

РАБОТА №4.1

В настоящей работе предлагается определить состав жидкости, представляющей собой смесь углеводородов, с помощью газового хроматографа «Кристалл 2000», рис. 4.8. В работе используется кварцевая капиллярная хроматографическая колонка и пламенно-ионизационный детектор.

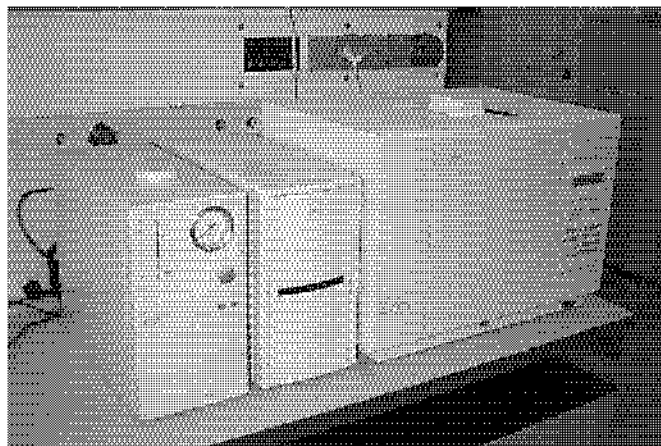


Рис. 4.8. Газовый хроматограф «Кристалл 2000».

Порядок работы

Включите хроматограф, генератор водорода и компрессор воздуха, компьютер и запустите программу управления хроматографом «Analytic». В разделе «Хроматограф» этой программы откройте окно

«Конфигурация», выберите вариант «ПЖД» (пламенно-ионизационный детектор) в окне «Модуль» и нажмите на кнопку «Передача». Затем в том же разделе откройте меню «Режим» и в окне «Модуль» выберите конфигурацию «ПЖД». В том же меню следует задать величины времени анализа, температуры испарителя, детектора и колонки, а также расхода водорода, воздуха и газа-носителя. Для газа-носителя задаются два параметра «Газ 1» и «Газ 2» - представляющие собой величины скорости его потока на входе в капиллярную колонку и в делителе потока (сброс пробы), рис. 4.4. Нажмите на кнопку «Передача».

Величина температуры испарителя и колонки задается, исходя из величины температуры кипения наиболее высококипящего компонента пробы, а также температуры начала разложения веществ, составляющих пробу. Критерием правильного выбора температуры колонки является удовлетворительное качество разделения пиков хроматограммы, которая будет получена в последующем эксперименте. Если пики интересующих вас компонентов разделяются плохо или не разделяются, необходимо понизить температуру колонки. Если время анализа или уширение пиков слишком велико, необходимо повысить эту температуру. Повышение температуры испарителя требуется, если передний фронт пика F , рис. 4.6, анализируемого компонента заметно больше заднего B . Обычно температура испарителя на 50-80 градусов выше температуры колонки. Время анализа подбирают эмпирически. Оптимальные значения остальных параметров, задаваемых в меню «Режим», приведены в паспорте хроматографа.

После передачи в хроматограф параметров режима работы контроллер устанавливает заданные температуры и расходы газов в соответствующих узлах. Затем инициируется поджиг пламени водорода в детекторе в соответствии с режимом «Поджиг» в разделе «Хроматограф» программы. За ходом осуществляемых процессов можно следить, открыв окно «Состояние» в этом разделе. Если генератор водорода не включали длительное время, может потребоваться повторный запуск режима «Поджиг» с изменением величины приращения расхода водорода в соответствующем меню.

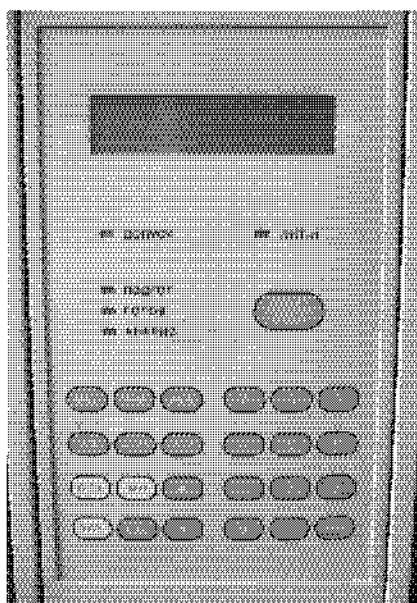


Рис. 4.9. Панель контроллера хроматографа «Кристалл 2000».

Хроматограф готов к проведению анализа, когда зажигается сигнал «ГОТОВ» на панели встроенного контроллера, рис. 4.9. Ввод жидкой пробы в количестве 1-10 мкл осуществляют с помощью микрошприца, рис. 4.10. При вводе шприц держат в правой руке, а левой придерживают его иглу за середину, чтобы она не погнулась при прокалывании мембраны испарителя, рис. 4.4. Шприц удаляют из испарителя через 0.5 сек после того, как введена проба, и сразу же нажимают кнопку «СТАРТ» на панели контроллера или нажимают на надпись «Хроматограмма» в разделе «Хроматограф». Хроматограмма автоматически записывается на твердый диск компьютера по истечении времени анализа, заданного в меню «Режим». Вы можете изменить название ее файла.

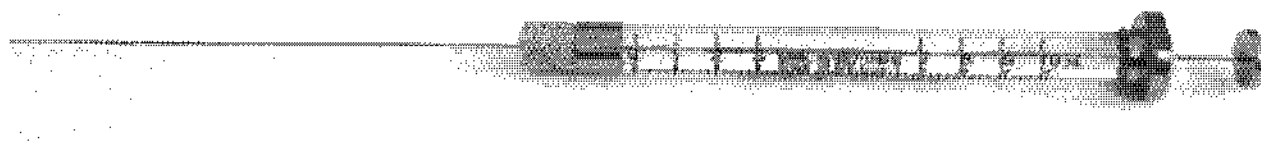


Рис. 4.10. Микрошприц.

Чтобы обработать хроматограмму, выберите меню «Интегрирование» в разделе «Обработка» и нажмите кнопку «ОК». Если качество обработки хроматограммы вас не устраивает, повторите эту операцию, изменив параметры интегрирования в предложенном меню. В

результате вы получите вид хроматограммы, подобный тому, что наблюдается в верхнем окне на рис. 4.7. Чтобы получить количественные характеристики хроматограммы, в меню «Количественный расчет» раздела «Обработка» выберите подходящий вариант и нажмите кнопку «ОК». Результатом будет таблица, подобная изображенной в нижнем окне рис. 4.7. Чтобы распечатать хроматограмму и результаты ее обработки можно, задайте параметры отчета в меню «Отчет» раздела «Настройка», а затем запустите печать, выбрав меню «Печать отчета...» в разделе «Файл».

Проведите хроматографический анализ проб чистых веществ, которые предположительно находятся в анализируемой смеси. Произведите идентификацию компонентов этой смеси путем сравнения времен удерживания t_R компонентов смеси и чистых веществ. По соотношению площади пика и количества введенного чистого вещества определите чувствительность детектора по каждому компоненту. Используя полученные значения чувствительности детектора, определите содержание каждого компонента в анализируемой смеси.

РАБОТА № 4.2

Проведите хроматографический анализ образца смеси органических соединений с известными компонентами, приготовленной преподавателем. Произведите идентификацию пиков на хроматограмме ее образца, используя известные величины давления насыщенного пара p_i^0 компонентов, а также их предельных коэффициентов активности γ_i^∞ в неподвижной жидкой фазе хроматографической колонки.

Статический метод парофазного газохроматографического анализа

Особенность парофазного метода газохроматографического анализа состоит в том, что с его помощью определяется состав парообразной пробы. Этот метод позволяет исследовать свойства твердых или жидких образцов по данным для их паровой фазы. В статическом варианте парофазного метода анализируется проба пара, который был предварительно уравновешен с конденсированной фазой в замкнутом пространстве. В динамическом варианте анализ проводится для пара,

который получен продувкой газа через изучаемый твердый или жидкий образец, непосредственно в ходе этой продувки. Статический парофазный анализ имеет преимущество перед динамическим по простоте применяемых аппаратных решений и физико-химической интерпретации полученных результатов. Недостатком статического метода является его более низкая чувствительность по сравнению с динамическим вариантом.

Существует несколько вариантов статического парофазного анализа, которые различаются способом отбора пробы пара из замкнутой исследуемой системы. Один из таких вариантов реализуется в устройстве, изображенном на рис. 4.11. Устройство работает на основе принципа электропневматического дозирования за счет остановки на короткое время подачи газа-носителя на вход хроматографической колонки и делителя потока. Управление подачей гелия осуществляется компьютером при помощи электропневматического клапана. Все линии на пути пробы пара сорбата от стеклянной ампулы с изучаемой системой до капиллярной колонки, включая полую иглу ввода, нагреваются до температуры 100°C. Такой нагрев исключает искажение результатов анализа, обусловленное сорбцией паров малолетучих веществ на внутренних частях дозирующего устройства. Для того чтобы можно было ввести в хроматографическую колонку достаточно большую пробу пара за короткое время, в ампуле с образцом создается избыточное давление газа-носителя, обычно 2.4 атм. При времени дозирования 0.5 с объем отбираемой пробы пара гостя составляет 0.4% от общего объема паровой фазы в исследуемой системе (15 мл).

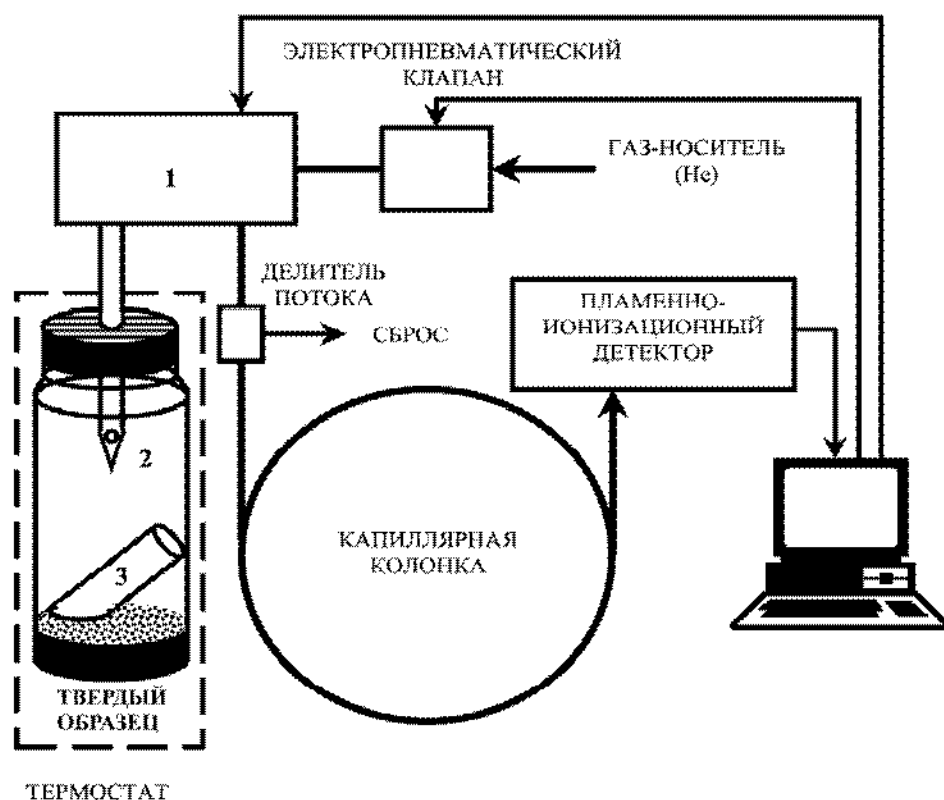


Рис. 4.11. Схема устройства статического парофазного газохроматографического анализа; 1 – часть дозатора, термостатируемая при температуре колонки, 2 – полая игла дозатора ($T=100^{\circ}\text{C}$), 3 – стеклянный контейнер для жидкого сорбата.

Подготовка образцов

Навески твердых образцов или заданные объемы исследуемых жидкостей, помещенные в ампулы объемом 15 мл, герметично закрывают в специальных металлических патронах с помощью фторопластовых и силиконовых прокладок. Затем жидкие образцы термостатируются в течение 5-30 минут, а твердые – в течение 24-200 часов. Время термостатирования для жидких растворов зависит от разности заданной и комнатной температур. Для твердых образцов на скорость установления равновесия влияет летучесть определяемых компонентов, величина навески сорбента, степень его измельчения, насыпная плотность и вид сорбции. Равновесие устанавливается быстрее при сорбции на границе раздела фаз и медленнее при образовании клатратов или набухании полимеров в процессе сорбции.

В тех случаях, когда необходимо определить предельный коэффициент активности летучего вещества, его дозируют в нужном

количестве с помощью микрошприца, опустив кончик иглы непосредственно в растворитель. При определении параметров сорбции летучих соединений твердыми веществами берут 10-15 одинаковых навесок твердого сорбента в стеклянных ампулах. Затем в каждую ампулу помещают открытые стеклянные контейнеры, рис. 4.11, куда дозируют разные количества жидкого сорбата с помощью микрошприца.

Определение предельных коэффициентов активности

Чтобы определить предельный коэффициент активности растворенного вещества необходимо провести парофазный анализ соответствующего раствора, а также растворяемого соединения в состоянии чистой жидкости или чистого твердого вещества. При этом в управляющей программе задают, по крайней мере, десятикратный анализ паровой фазы для одной и той же ампулы с образцом. При этом по изменению величины пика анализируемого компонента при последовательном дозировании следят за установкой равновесия в системе.

Если суммарное давление пара всех компонентов раствора меньше 30-40 кПа (0.3-0.4 атм), то неидеальностью паровой фазы в системе можно пренебречь. В этом случае высота h и площадь пика S компонента на хроматограмме будут пропорциональны парциальному давлению пара P этого компонента в системе. Соответственно, термодинамическая активность компонента в системе может быть вычислена по уравнению:

$$a = \frac{P}{P_0} = \frac{h}{h_0} \quad \text{или} \quad a = \frac{P}{P_0} = \frac{S}{S_0}$$

где h_0 и S_0 высота и площадь пика на хроматограмме пробы пара над чистым компонентом.

Для расчета предельного коэффициента активности γ^∞ растворенного вещества необходимо знать его концентрацию в растворе X , выраженную в мольных долях. Эта величина вычисляется на основе данных о числе молей растворенного вещества n_1 и растворителя n_2 в системе, объема паровой фазы в системе V , температуры T , измеряемой величины термодинамической активности растворяемого соединения $a = P/P_0$ и его давления насыщенного пара P_0 :

$$X = \frac{n_1 - \frac{aP_0V}{RT}}{n_1 + n_2}$$

Величина предельного коэффициента активности γ^∞ рассчитывается по уравнению:

$$\gamma^\infty = \frac{P}{P_0X} = \frac{S}{S_0X} \quad \text{или} \quad \gamma^\infty = \frac{h}{h_0X}$$

Для малолетучих растворенных веществ с небольшими значениями γ^∞ величина aP_0V/RT мала, и их концентрация в растворе примерно равна величине, рассчитанной по данным о количестве компонентов в системе, $X \approx n_1/(n_1 + n_2)$.

РАБОТА № 4.3

Определите предельный коэффициент активности этанола в бензоле. С этой целью приготовьте раствор этанола в бензоле с концентрацией $X=0.002$ объемом 1 мл в ампуле на 15 мл. Время термостатирования при 298 К – 10 мин.

Определение давления насыщенного пара вещества

Для определения давления насыщенного пара исследуемое соединение добавляют в пустую стеклянную ампулу объемом 15 мл в количестве, на 20-50% превышающее величину, минимально необходимую для существования равновесной жидкой фазы. Ампулу герметизируют и после термостатирования насаживают на полую иглу автоматического парофазного дозатора, рис. 4.11. Затем из ампулы последовательно отбирают от 100 до 300 проб паровой фазы одинакового объема (контролируется компьютером) через равные промежутки времени. Пример зависимости высоты хроматографического пика исследуемого вещества от номера дозы для *трет*-бутилацетата приведен на рис. 4.12.

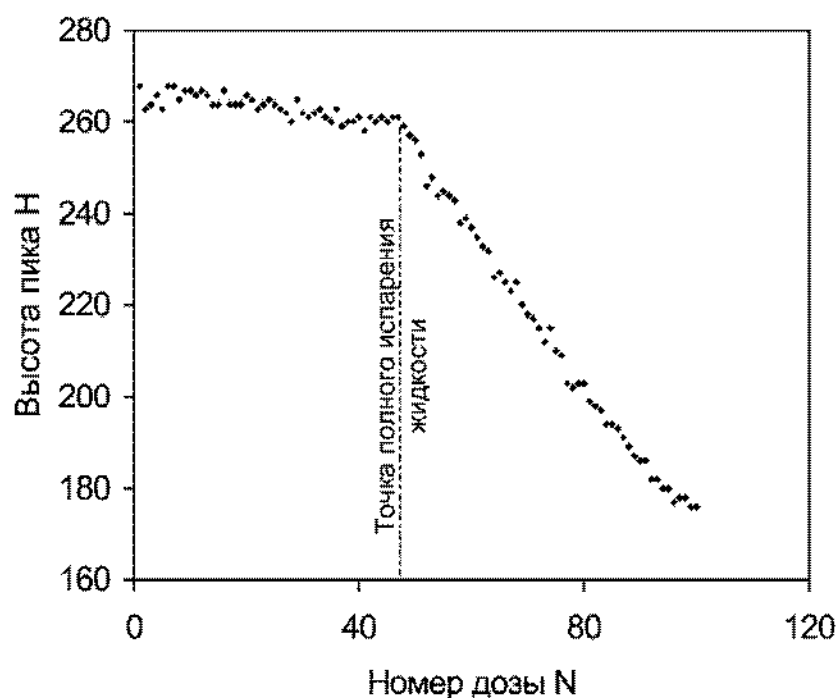


Рис. 4.12. Зависимость высоты хроматографического пика от номера дозы для паров *трет*-бутилацетата при определении давления его насыщенного пара, $T = 298 \text{ K}$.

По положению точки излома на этой зависимости определяли количество доз, необходимое для удаления жидкой фазы в ампуле. Далее рассчитывали среднее значение объемной доли паровой фазы v , отбираемой из ампулы с образцом при каждом дозировании, по следующему уравнению:

$$v = 1 - \exp(\ln(H_{\text{кон}}/H_{\text{нач}}) / N)$$

где $H_{\text{нач}}$ и $H_{\text{кон}}$ – высоты хроматографических пиков для первой и последней точки зависимости высоты хроматографического пика исследуемого вещества от номера дозы после точки полного испарения жидкости, N – количество дозирований после этой точки, $\exp(\ln(H_{\text{кон}}/H_{\text{нач}})/N)$ – средняя степень разбавления паровой фазы в ампуле с образцом за одну дозу.

Полученная величина v позволяет вычислить количество насыщенного пара вещества $V_{\text{нас}}$, пересчитанное на объем чистой жидкости, в объеме ампулы с образцом $V_{\text{амп}}$ по следующему уравнению:

$$V_{\text{нас}} = V_{\text{доб}} / (1 + v N_1)$$

где $V_{доб}$ – объем жидкого вещества, добавленного в ампулу, N_1 – количество точек, снятых до излома зависимости величины H от N . Давление насыщенного пара исследуемого вещества рассчитывается по величине $V_{нас}$ по уравнению:

$$P_0 = \frac{V_{iан} RT}{V_M V_{дир}}$$

где V_M – мольный объем исследуемого вещества. Точность определения величины P_0 составляет $\pm 10\%$.

РАБОТА № 4.4

Определите давление насыщенного пара *n*-октана при 298 К. С этой целью в пустую ампулу ($V_{амп} = 15$ мл) добавьте 3 мкл жидкого *n*-октана. Время термостатирования – 10 мин.

Определение растворимости летучего вещества

Определение этого параметра осуществляется аналогичным образом. При этом долю паровой фазы, отбираемой из ампулы с образцом при каждом дозировании, v , определяют по методике, описанной выше для определения давления насыщенного пара вещества. В стеклянную ампулу объемом 15 мл дозируют заданный объем растворителя и добавляют количество растворяемого вещества, которое выше уровня его растворимости на величину, примерно равную половине его содержания в 14 мл насыщенного пара. Ампулу герметично закрывают, термостатируют и насаживают на полую иглу парофазного автоматического дозатора, рис. 4.11. Затем производят отбор 100-300 проб пара из этой ампулы. Строят график зависимости высоты хроматографического пика H растворяемого вещества от номера дозы N . При удачном выборе соотношения компонентов полученный график будет похож по форме на зависимость, приведенную на рис. 4.12.

$$X_{iан} = \frac{1}{n_1 + n_2} (n_{01} - \frac{P_0 V}{RT} (1 + v N_1))$$

где $n_1 = n_{01} - P_0 V (1 + v N_1) / (RT)$ - число молей растворяемого вещества в насыщенном растворе, n_2 – число молей растворителя, n_{01} – начальное

число молей растворяемого соединения в системе, P_0 – давление насыщенного пара растворяемого соединения, V – объем паровой фазы в ампуле с образцом раствора, N_1 – число доз на графике зависимости величины H от N до точки излома, при которой исчезает отдельная фаза растворяемого соединения в системе и остается гомогенный насыщенный раствор.

РАБОТА № 4.5

Определите растворимость бензола в воде при 298 К. С этой целью в пустую ампулу ($V_{амп} = 15$ мл) добавьте 2 мл дистиллированной воды и 15 мкл жидкого бензола. Время термостатирования – 10 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. А. Руденко. Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978
2. Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988.
3. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе в 2-х т., М.:Мир, 1988.
4. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Под ред. О.Микеша. В 2-х частях. М.:Мир. 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| I. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА | 3 |
| Ультрафиолетовая спектроскопия | 3 |
| Инфракрасная спектроскопия | 19 |
| II. КАЛОРИМЕТРИЯ | 38 |
| Изопериболическая калориметрия | 40 |
| Дифференциальная псевдоадиабатическая калориметрия | 42 |
| Дифференциальная сканирующая калориметрия | 56 |
| III. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ | 64 |
| Термогравиметрия | 64 |
| Пьезоэлектрические сенсоры типа кварцевых микровесов | 66 |
| IV. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ | 72 |
| Газовая хроматография | 72 |
| Статический метод парофазного газохроматографического анализа | 82 |